

0008292719

WPI ACC NO: 1997-402651/199737

Imparting soil resistance to carpet fibres - by applying composition containing at least one inorganic additive to carpet fibres having oil residue, so there is no need for scouring

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Inventor: ENGLE L P; HAMROCK S J; MARTIN S J; WANG S G; WOOD T E; ZHU L

Patent Family (9 patents, 22 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
WO 1997028303	A1	19970807	WO 1996US20916	A	19961231	199737 B
AU 199715233	A	19970822	WO 1996US20916	A	19961231	199801 E
			AU 199715233	A	19961231	
US 5908663	A	19990601	US 1996595592	A	19960201	199929 E
EP 934438	A1	19990811	EP 1996945333	A	19961231	199936 E
			WO 1996US20916	A	19961231	
BR 199612471	A	19990713	BR 199612471	A	19961231	199939 E
			WO 1996US20916	A	19961231	
AU 711263	B	19991007	AU 199715233	A	19961231	199954 E
<b>JP 2000504379</b>	W	20000411	WO 1996US20916	A	19961231	200029 E
			JP 1997527632	A	19961231	
EP 934438	B1	20020327	EP 1996945333	A	19961231	200222 E
			WO 1996US20916	A	19961231	
DE 69620264	E	20020502	DE 69620264	A	19961231	200237 E
			EP 1996945333	A	19961231	
			WO 1996US20916	A	19961231	

Priority Applications (no., kind, date): US 1996595592 A 19960201

#### Alerting Abstract WO A1

The process comprises: (i) providing carpet fibres containing at least 0.3 weight % oil residue; and (ii) applying to the carpet fibres, by means of a low wet pick-up method, a composition comprising at least one inorganic additive. Also claimed is a method for imparting soil resistance to unscoured polypropylene carpets manufactured with a spin finish comprising: providing a polypropylene carpet containing at least 0.8 weight % spin finish; and applying to the carpet topically a composition comprising an inorganic oxide or basic metal salt, a binding agent and a liquid medium; where the inorganic additive has a particle surface area of 40-600 m<sup>2</sup>/g, and where the mixture is applied in such a way that the carpet absorbs less than 15% liquid medium by weight.

USE - To treat carpets so there is no need for scouring.

ADVANTAGE - Treated carpets have excellent soil resistance properties which do not decrease noticeably with subsequent wear or cleaning.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-504379

(P2000-504379A)

(43) 公表日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
D 0 6 M 11/79		D 0 6 M 11/12	
11/45			
11/46			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願平9-527632	(71) 出願人	ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年12月31日 (1996. 12. 31)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
(85) 翻訳文提出日	平成10年7月30日 (1998. 7. 30)		セント ポール, スリーエム センター
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 6 / 2 0 9 1 6	(72) 発明者	ワン, ショウール ジー,
(87) 国際公開番号	W O 9 7 / 2 8 3 0 3		アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
(87) 国際公開日	平成9年8月7日 (1997. 8. 7)		セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
(31) 優先権主張番号	0 8 / 5 9 5, 5 9 2	(72) 発明者	エングレ, ローリ ビー,
(32) 優先日	平成8年2月1日 (1996. 2. 1)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, B R, C A, J P, M X	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーベットの局所的な処理

(57) 【要約】

洗浄の必要を無くするカーベットの処理方法を提供する。その方法に従って、未洗浄のカーベットを、低含浸法によって、シリカまたは同様の無機添加剤とフッ素化合物または他の任意の有機添加剤との粒子を含む溶液で局所的に処理する。この方法に従って処理されたカーベットは、後に生じる摩耗あるいは清掃によって目立って低下することのないすぐれた防汚特性を有することがわかっている。さらに、その方法は含浸量が少ないので、必要とされる乾燥時間は、従来の水浴浸液法と比べて著しく減少する。

## 【特許請求の範囲】

1. 少なくとも約0.3重量%の残油を含有するカーペット繊維を提供するステップと、

低含浸法によって、カーペット繊維に少なくとも1種の無機添加剤を含む組成物を適用するステップと、を含むカーペット繊維を防汚性のあるものにするための方法。

2. 前記無機添加剤が、液状媒体によって、及び該液状媒体の含浸量が約60重量%未満において前記カーペット繊維に適用される請求項1に記載の方法。

3. 前記無機添加剤が、液状媒体によって、及び該液状媒体の含浸量が約15重量%未満において前記カーペット繊維に適用される請求項1に記載の方法。

4. 前記カーペット繊維が、少なくとも約0.5重量%の残油を含有する請求項1に記載の方法。

5. 前記カーペット繊維が、少なくとも約0.7重量%の残油を含有する請求項1に記載の方法。

6. 前記残油が紡糸仕上げ剤である請求項1に記載の方法。

7. 前記無機添加剤が、スプレーまたは気泡として局所的に適用される請求項1に記載の方法。

8. 前記無機添加剤が、シリコン、アルミニウム、ジルコニウム、チタンおよびスズの酸化物からなる群から選択される請求項1に記載の方法。

9. 前記無機添加剤が、酸性シリカゾルである請求項1に記載の方法。

10. 前記無機添加剤が、アンモニウムとナトリウムとからなる群から選択される対イオンを有するコロイドシリカである請求項1

に記載の方法。

11. 前記対イオンがアンモニウムである請求項10に記載の方法。

12. 前記無機添加剤が、平均粒度が約75 nm 未満のコロイドシリカである請求項10に記載の方法。

13. 前記無機添加剤が、カチオンの平均の大きさが約2 nm 未満の塩基性アルミニウム塩である請求項1に記載の方法。

14. 前記無機添加剤の粒子の平均表面積が少なくとも約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1に記載の方法。

15. 前記組成物が更に、ポリウレタン、アクリルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールまたはそれらの誘導体からなる群から選択される有機添加剤を含む請求項1に記載の方法。

16. 前記有機添加剤がポリエチレングリコールである請求項15に記載の方法。

17. 前記無機添加剤が、式  $M(O)_x(OH)_yX_z$  [式中、 $2x+y+mz=n$ 、 $M$ が原子価が $n$ の金属イオンであり、 $X$ が可溶化酸の共役塩基であり、原子価が $m$ である。]によって表される塩基性金属塩である請求項1に記載の方法。

18. 前記組成物が溶液であり、塩基性金属塩が多核金属クラスターとして溶液中に存在する請求項17に記載の方法。

19. 前記無機添加剤が、平均粒度が約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の塩基性金属塩コロイド分散系である請求項1に記載の方法。

20. 前記組成物が更に、フッ素化合物を含む請求項1に記載の方法。

21. 前記無機添加剤がコロイドシリカである請求項20に記載の方法。

22. 前記シリカとフッ素化合物とが、カーペット上の全固形分が少なくとも約0.3%において適用される請求項21に記載の方法。

23. 前記シリカとフッ素化合物とが、カーペット上の全固形分が少なくとも約0.9%において適用される請求項21に記載の方法。

24. 前記シリカとフッ素化合物とが、同時に適用される請求項21に記載の方法。

25. 前記フッ素化合物が、アジピン酸エステル、ウレタン、アロファネート、ポリアクリレート、およびフルオロシランからなる群から選択される請求項20に記載の方法。

26. 前記フッ素化合物が、ポリアクリレートまたは陰イオンウレタンである請求項25に記載の方法。

27. 前記組成物が、防汚ポリマーを含む請求項1に記載の方法。

28. 前記防汚ポリマーが、スルホン化ノボラックとアクリル樹脂とのブレンドである請求項27に記載の方法。

29. 前記組成物が更に、結着剤を含む請求項1に記載の方法。

30. 前記組成物が更に、ポリエチレングリコールまたはその誘導体を含む請求項1に記載の方法。

31. 前記ポリエチレングリコールの分子量が、少なくとも約4000g/モルである請求項30に記載の方法。

32. 前記ポリエチレングリコールの分子量が、約4000g/モル～約8000g/モルである請求項30に記載の方法。

33. 前記組成物が更に、ポリエチレングリコールモノステアレートを含む請求項1に記載の方法。

34. 前記組成物が更に、カルボキシ官能基化ポリオキシエチレングリコールを含み、前記無機添加剤がコロイドシリカである請求

項1に記載の方法。

35. 前記組成物がポリメタクリル酸を含む請求項1に記載の方法。

36. 前記無機添加剤がポリメタクリル酸とグラフトされる請求項35に記載の方法。

37. 少なくとも約0.8重量%の紡糸仕上げ剤を含有するポリプロピレンカーペットを提供するステップと、

カーペットに局所的に、無機酸化物または塩基性金属塩、結着剤、および液状媒体を含む組成物を適用するステップとを含む、紡糸仕上げ剤で製造された未洗浄のポリプロピレンカーペットを防汚性のあるものにするための方法において、

無機添加剤の粒子の表面積が約40～約600 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であり、前記カーペットが約15重量%未満の液状媒体を吸収するように前記混合物が適用される方法。

## 【発明の詳細な説明】

### カーペットの局所的な処理

#### 技術分野

本発明は一般に、カーペット処理組成物に関し、特に、カーペットを防汚性のあるものにするための局所的な処理方法に関する。

#### 背景技術

いろいろな方法が、カーペットを防汚性のあるものにするために利用されている。

1つの方法は、カーペット繊維をシリカのようなパーティキュレイト無機酸化物によって製膜することを含む。

この方法によって防汚性が改良されるのは、一部は、酸化物の被膜がカーペットの保有汚染物質に与える疎油性の表面のためであると考えられている。

米国特許第 2,622,307 号（コゴバンら）、米国特許第 2,734,835 号（フロリオら）、米国特許第 2,786,787 号（フロリオ）、米国特許第 2,928,754 号（シャペル）、米国特許第 2,983,625 号（シャペル）、米国特許第 2,987,754 号（シャペル）、米国特許第 3,033,699 号（アーロンズ）、米国特許第 3,671,292 号（ハーシュフェルドら）、米国特許第 3,901,992 号（ペインら）および米国特許第 3,912,841 号（ペインら）にこの技術が例示されている。

しかし、カーペット上で無機酸化物を使用することには多くの問題がある。

この物質は、カーペット繊維の表面に不完全に付着する傾向があり、カーペットが摩耗するか、または繰り返して掃除機をかけられ

るかあるいは清掃するうちに、徐々に、長い時間にわたって取れる傾向がある。

これにより、カーペットの防汚性の低下がはっきりと認められる。さらに、取れた粒子は、カーペットの表面に細かに粉立ちし、それによってカーペットの活気と美的な魅力を損なう傾向がある。

カーペット繊維から無機酸化物の粒子が分離するのを妨げるために、多くの試みがなされている。

一般に、これは結着剤で処理カーペット繊維を製膜することによって達成され

ている。結着剤は通常、無機酸化物の粒子とカーペット繊維の表面との両方によく結合する物質である。

米国特許第 2,881,146 号 (リーマー)、米国特許第 3,916,053 号 (シャーマンら)、米国特許第 3,940,359 号 (チェンバーズ)、米国特許第 4,423,113 号 (オリーブら)、米国特許第 4,600,735 号 (ラーソンら) および米国特許第 5,370,919 号 (フィーズら) に、この技術が例示されている。

カーペットの防汚性を改良する他の試みは、カーペットの製造プロセスそれ自体に焦点を合わせている。

天然および合成カーペット繊維は共に、カーペット中にそれらが織り込まれる時にそれらの表面上に残油を含む。

例えば、N・ネブレカー、B・パラン、「Spin Finishes for Synthetic Fibers-Part IV」、Man-Made Textiles In India、331-336 (1991年9月)を参照のこと。

天然の脂肪あるいはワックス (羊毛および他の天然繊維の場合)、または残留した紡糸仕上げ剤あるいは製造プロセスの間に添加される他のプロセス油 (ポリプロピレンおよび他の化繊の場合) の場合もあるこれらの残油は、集成カーペットが吸塵および他の有機汚染物質を吸引する傾向を著しく増加させる。

従って、それは、カーペットを「洗浄」する技術、すなわち洗浄用水溶液の槽に完成カーペットを浸すことを一般に伴う方法において、普通に行なわれている。

洗浄液は、カーペットの防汚性に著しい影響を与えない程度にカーペット上の残油の量を効率的に減らす。

実際、紡糸仕上げ剤は洗浄によって容易に取り除くことができるのは必須であると以前から考えられている。P. バージアイ、R. ケイター、「Spin Finishes」、Colourage 17-26 (1987年11月16-30日)、W. ポストマン、「Spin Finishes Explained」、Textile Research Journal、Vol. 50、No. 7444-453 (1980年7月)を参照のこと。

洗浄を行う1つの実施例は、米国特許第 3,592,684 号 (スミス) および米国

特許第 3,620,823 号（スミス）で説明されている。そこで、カーペット繊維は、潤滑剤、シリコン、および無機酸化物による処理によって防汚性を与えられる。

カーペットは次に洗浄され、シリコンと無機酸化物との実質的な部分を残したまま、本質的に全ての潤滑油を取り去る。

しかし、カーペットを洗浄することに含まれる液浸技術は、それらがカーペットを製造する全体的なコストを著しく増加させるという点で、望ましくない。

カーペットを洗浄した後、それは、カーペット繊維のそりまたは劣化を避けるために炉またはキルン内で慎重に乾燥させなければならない。

しかし、カーペットの有効表面積が大きいために、カーペットはしばしば、洗浄中にその重量の何倍もの水を吸収する。

従って、乾燥プロセスは重要であり、著しい量のエネルギーを消費する。

これは高品質のカーペットの場合に特に当てはまり、それらは通常それらのより品質が低い対応物より稠密である。  
暫時に、湿潤カーペットの重量が増加することにより、それらは非常に扱いにくくなる。

さらに、有毒な溶剤および化学薬品が使用され、または水槽に貯まると、乾燥プロセスは空気を媒介とする、および水を媒介とする著しい量の汚染を生む。

しばしば、洗浄はまた、処理カーペットの静電問題を引き起こす。

処理されたカーペットの大きがかりな乾燥の方法および時間を必要とせず、残油が防汚性へ及ぼす悪影響を克服する洗浄の別の方法に対する最新技術への要望がある。

このような方法は、カーペット処理の多くの先行技術の方法が直面した粉立ちおよび汚染問題を回避し、カーペットを十分な防汚性のあるものにする。

以下に開示するように、これらおよび処理カーペットの撥性のような他の要望に、本発明は応えようとするものである。

#### 発明の開示

本発明は、カーペットを防汚性のあるものにするための方法、およびその方法

に従って処理されたカーペットに関する。驚くべきことに、それらのカーペットの紡糸仕上げ剤を取り除き、それによってそれらの防汚性を改良するためにカーペットを洗浄する必要性は、低含浸法によって、無機添加剤および任意の有機添加剤を含む水溶液または分散系を用いて未洗浄のカーペットを局所的に処理することによって、完全になくなることがわかった。この方法に従って処理されたカーペットは、後に生じる摩耗あるいは清掃によって目立って低下することのないすぐれた防汚特性を有することがわかって

いる。さらに、その方法は一般に、カーペット繊維の含浸量が約60重量%未満、好ましくは約15重量%未満であるので、必要とされる乾燥時間は、含浸量が一般に約400重量%の従来の水への浸液法と比べて、著しく減少する。

いずれか特定の理論にとらわれずにみると、カーペット繊維の表面上の残油または紡糸仕上げ剤は無機添加剤の表面に吸着され、そこで、それらはもうカーペットを汚染したり、または汚染する性質をもつ恐れはない。

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法に従って、カーペットの防汚性を改良するために無機添加剤の溶液または分散系を局所的に用いて、低含浸法によってカーペットを処理する。その方法は、含浸量が約60重量%未満、好ましくは約15重量%未満になる。結着剤と他の有機または無機添加剤とを、汚れ防止、汚れ除去、撥性を増し、またはより柔らかい手触りを与えるために前記の無機添加剤とともに用いることができるが、本発明の無機添加剤はそれだけで、防汚性を劇的に改良するのに十分である。

本発明の処理は、一部は構成成分の相対的な溶解度によって決まり、混合物、溶液、分散系、またはスラリーとして適用してもよい。水が安価であり、環境にやさしく、毒性がなく、たいいていのカーペットおよびカーペット繊維に無害なので、望ましい液状媒体である。しかし、乾燥時間を速める必要がある時、または処理剤の混合物の疎水性の成分を溶媒和する必要がある時のような若干の用途においては、水はその一部、または全部を、1種以上の他の溶媒で取り替えてもよい。

本発明の混合物をカーペットまたはカーペット繊維に適用するた

めに種々の方法を用いることもできる。混合物の個々の成分は、カーペットの製造中に適宜、同時に、または連続的に適用してもよく、また完成したカーペットまたはカーペット繊維に適用してもよい。混合物は、部分スプレーとしてカーペットまたはカーペット繊維に適用するのが好ましいが、気泡、粉体、粉塵、または噴霧、あるいは静電方法によって適用することもできる。

好ましい実施態様においては、無機添加剤、任意の有機添加剤、および処理で用いられる一切の他の成分を水性媒体中で一緒に混ぜ、部分スプレーまたは気泡としてカーペットまたはカーペット繊維に適用する。前記の媒体中の各々の成分の相対的な量または濃度は、前記の混合物を用いたカーペットまたはカーペット繊維の処理が少ない含浸量で済むような量または濃度になっている。

ここに用いた用語「残油」は、ウールのような天然繊維上に生じる天然の脂肪またはワックス、並びに紡糸仕上り剤およびそれらの製造または処理中に天然、または合成繊維に加えられる同様の処理オイルを含む。残油の具体例としては、鉱油と、植物油と、ブチルステアレートペンタエリトリトール、トリメチロールプロパン、あるいは他のポリオール、トリグリセリド、ココナッツオイル、まっこう鯨油、動物油、ワックス、ポリエーテル、シリコーンおよびアルコキシル化アルコールまたは酸のような脂肪酸エステルとを含む。

ここに用いた用語「粒子」または「パーティキュレイト」は、平均直径が少なくとも約 2 nm の分散相の物質を指す。それと対照して、用語「分子の」または「イオン性」は、平均直径が約 2 nm 未満の個々の分子またはイオンとして、あるいは分子またはイオン性のクラスターとして媒体中に存在する物質を指すものとしてここで用いられる。

#### 無機添加剤

種々の無機添加剤を、本発明と共に用いることができる。2つの重要な種類の無機添加剤は、無機酸化物および塩基性金属塩である。無機酸化物のなかで、グラフト化無機酸化物（すなわち、官能基またはポリマーとグラフトされた無機酸

化物)は、若干の用途においては特に有用である。

ここに用いた用語「無機酸化物」または「金属酸化物」は、カチオンが酸素陰イオンまたはヒドロキシル陰イオン、あるいは酸素およびヒドロキシルイオンの混合物と結合した金属カチオンの少なくとも1種を含む種類の物質全般に適用される。この物質はさらに、結合または吸着された形の水を含有することができ、さらに、ナトリウムイオン、カルボキシル酸イオン、塩化物イオン、硝酸塩イオンなどの安定化した対イオンを少量、例えば5重量%未満を含む。金属酸化物または無機酸化物の物質は、結晶性、あるいはアモルファスの形であってもよい。具体例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3$ のような真の酸化物、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のようなオキシヒドロオキシド、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、あるいは水酸化チタン、水酸化アルミニウム、または水酸化ジルコニウムのゲル粒子のような水酸化物が含まれる。用いられた無機酸化物は安定し、不活性で、毒性がなく、処理されたカーペットの色または外観に悪影響を及ぼさないのが好ましい。

本発明のために、金属酸化物または無機酸化物は、非常に細かく砕いた状態であることが望ましい。金属酸化物のコロイド分散系は、本発明において使用するために特に有用な形を提供する。一般に、本発明の金属酸化物の活性は、粒子をさらに分割したより細い状態によって増加する。

さらに、別の種類の物質、すなわち、塩基性金属塩は、局所的に用いる時に未洗浄のカーペットにすぐれた防汚性を与えることがで

ることが分かった。上記の金属酸化物のように、塩基性金属塩はまた一般に、酸素陰イオンまたはヒドロキシル陰イオンあるいは酸素陰イオンとヒドロキシル陰イオンとの組合せと化学結合した金属カチオンを含む。しかし、塩基性金属塩はさらに、それらを水溶性にするのに十分な量の酸の当量からなる。

ここに用いた用語「塩基性金属塩」は  $\text{M}(\text{O})_x(\text{OH})_y\text{X}_z$  [式中、Mの原子価はnであり、金属Al、Zr、およびTiから選択され、Xは原子価がmであって、可溶化酸の共役塩基であり、 $2x+y+mz=n$ である]によって実験的に記述することができる物質を指す。一般に塩基性金属塩の調製に用いられる酸は、塩酸、硫酸、リン酸、または硝酸のような強酸、あるいは炭酸またはカルボン酸のようなよ

り弱い酸を含む。例えば、一価の共役塩基の陰イオンが含まれる場合、アルミニウムについては  $2x+y+mz=3$ 、チタンとジルコニウムとについては  $2x+y+mz=4$  である。

これらの塩基性金属塩の溶液は、多核金属クラスターのカチオン、すなわち、酸素および／または水酸化物の配位子によって互いに結合された2種以上の金属イオンからなるカチオンを含有することが知られている。好適なキャリア流体または溶剤、例えば水と混合される時に、これらクラスターのカチオンが非常に大きく、例えば、直径が1～2ナノメートルになることがあるにもかかわらず、これらの物質は完全に溶解、真溶液を形成する。驚くべきことに、キャリア液体へのこのような溶解度にもかかわらず、これらの塩基性金属塩をパーティキュレート金属酸化物と同様の方法で用い、未洗浄のカーペットにすぐれた防汚性を与えることができる。

これらの塩基性金属塩を合成するための方法は、当技術においては周知であり、塩基の付加による金属の単塩の部分中和反応、金属アルコキシドの酸加水分解、塩基性金属炭酸塩の酸溶解、またはイ

オン交換による金属塩の加水分解を含む。

下記の無機酸化物を、本発明の実施例で利用した：

Nalco™ 1042コロイドシリカーイリノイ州、ネーパービルのナルコケミカルカンパニー製の固形分が34（重量）%の水性コロイド酸性シリカゾルのカチオン。同ゾルは、平均 pH が2.8～3.2、平均粒径が20 nm、粒子の平均表面積が150 m<sup>2</sup> / gであり、金属カチオン型安定剤を欠き、Na<sub>2</sub>O の含量は報告によれば0.04%である。

Nalco™ 1050コロイドシリカーナルコケミカルカンパニー製の固形分が50重量%の水性コロイドシリカゾル。同ゾルは、pH が9、平均粒径が20 nm、平均表面積が150 m<sup>2</sup> / gであり、ナトリウム安定化イオンを含む。

Nalco™ 2326コロイドシリカーナルコケミカルカンパニー製の固形分が15重量%の水性コロイドシリカゾル。同ゾルは、pH が9、平均粒径が5 nm、平均表面積が600 m<sup>2</sup> / gであり、アンモニウム安定化イオンを含む。

Nalco™ 2327 コロイドシリカーナルコケミカルカンパニー製の固形分が40重量%の水性コロイドシリカゾル。同ゾルは、pH が9、平均粒径が20nm、平均表面積が150m<sup>2</sup>/gであり、アンモニウム安定化イオンを含む。

Nalco™ 2329 コロイドシリカーナルコケミカルカンパニー製の固形分が40重量%の水性コロイドシリカゾル。同ゾルは、pH が9、平均粒径が75nm、平均表面積が40m<sup>2</sup>/gであり、アンモニウム安定化イオンを含む。

Cab-O-Sperse™ S3295 ヒュームドシリカ — ペンシルベニア州、ボイヤータウンのキャボット・コーポレーション製の固形分が15重量%のヒュームドシリカの水性分散系。同分散系は、pH が

9.5、凝集した一次粒子の平均粒径が100nm、一次粒子の表面積が325m<sup>2</sup>/gであり、ナトリウム安定化イオンを含む。

Ludox™ AS-40 コロイド状シリカ — デラウェア州、ウィルミントンのイーアイデュポンドウヌムールアンドカンパニー製の固形分が40重量%の水性コロイドシリカゾル。同ゾルは、pH が9、平均粒径が20nm、平均表面積が150m<sup>2</sup>/gであり、アンモニウム安定化イオンを含む。

Nalco™ 1056 アルミニウム化シリカ — ナルコケミカルカンパニー製の固形分が30重量%のアルミニウム化シリカ粒子のコロイド水性懸濁系（シリカが26%、アルミナが4%）。同ゾルの平均粒径は20nmである。

Nalco™ 88 SN-126 コロイド状二酸化チタン — ナルコケミカルカンパニー製の固形分が10重量%の二酸化チタンの水性分散系。同分散系は、pHが9.8、平均粒径が5nmである。

Nalco™ 88 SN-123 コロイド状酸化スズ — ナルコケミカルカンパニー製の固形分が22重量%の酸化スズの水性分散系。同分散系は、pHが9.9、平均粒径が22nmである。

Nyacol™ Zr 50\20 ジルコニア — マサチューセッツ州、アシュランドのニアコルインク製の平均粒径が50nmの、固形分が20重量%の酸化ジルコニウム粒子のコロイド水性懸濁系。

Nyacol™ Zr 100\20 ジルコニア — ニアコルインク製の平均粒径が1

00 nm の、固形分が20重量%の酸化ジルコニウム粒子のコロイド水性懸濁系

。

下記の塩基性金属塩を、本発明の実施例において利用した：

ジルコニウムオキシアセテートー ニュージャージー州、フレミントンのマグネシウムエレクトロンインク製のジルコニウムオキシアセテート。

塩基性アルミニウム塩Aー 下記の手続によって調製した、平均直径が約2 nm以下の加水分解した $Al^I$ クラスターを含有する塩基性アルミニウム塩の15重量%の水溶液。

2.7 M の  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  水溶液を、アルミニウムのモル当たり尿素が1.25モルになるのに十分な尿素と混合した。24時間この混合物を還流した後に、ゾルの濃度を、沈殿物が生じ始めるまで、回転蒸発によって増加させた。固形分を、濾過法によって分離し、濾液は、エタノール（添加したエタノールの体積：ゾル体積 = 0.33 : 1.0）と混ぜた。溶液を約10℃に冷却して塩化アンモニウムを沈殿させ、固形分を濾過法によって取り除いた。エタノール／水を回転蒸発によって取り除き、濃縮したゾルは再び濾過した。

最終的な酸化物の含量は、約20重量%であった。ゾルは使用する前に、酸化物の含量が15重量%にまで希釈した。

塩基性アルミニウム塩Bー 下記の手続によって調製した、塩基性カルボキシル酸アルミニウムと混合した平均粒径が約60 nmの水酸化アルミニウムのゲル粒子の15重量%のコロイド水性懸濁系。

カルボン酸混合物中で金属アルミニウムを熟成することによってアルミニウムホルモアセテートを調製することは、当技術においては公知である。この場合、アルミニウム／カルボキシル酸の比が1のアルミニウムホルモアセテートを、還流条件下で酢酸／ギ酸の混合物中でアルミニウム金属を熟成することによって調製した。得られたアルミニウムホルモアセテート溶液（9.0%のアルミナ）を、アルミニウムのモル当たり尿素が0.075モルになるように、尿素と混合した。この溶液を、還流凝縮器を装備した丸底フラスコ内で1.5時間還流した。次に、還流凝縮器を蒸留ヘッドで置き換え、溶液を更に2.5時間、蒸留によっ

で濃縮した。生じたやや濁った、粘性のゾルは酸化物の含量が約21重量%であった。そのゾルを、

使用する前に酸化物の含量が15重量%にまで希釈した。

下記のグラフト化無機酸化物を、本発明の実施例で利用した：

PMAA-1042-メルカプト官能基化 NaIco™ 1042 を、次の方法を用いて調製した。コロイドシリカの水性分散系（1176 g の NaIco™ 1042、平均粒径が20 nm、固形分34%、 $\text{pH} = 3.2$ ）を、全固形分が10%にまで蒸留水で希釈し、総量4000 gを得た。これに、19.6 g（100ミリモルの（3-メルカプトプロピル）トリメトキシシラン、MPTMS（アルドリッチケミカルカンパニー製）を添加した。得られた懸濁液を攪拌しながら80℃において18時間加熱し、精製せずに使用される半透明、無色の懸濁液を得た。

グラフト反応は、メルカプト官能基化 NaIco™ 1042 を  $\text{H}_2\text{O}$  を用いて固形分2.5%に希釈し、メタクリル酸の2.5%水溶液（アルドリッチケミカルカンパニー製）の当量と混合して実施した。得られた混合物を窒素によってガス抜きし、 $\text{t}$ -ブチルヒドロペルオキシド（アルドリッチケミカルカンパニー製）を、前記のモノマーの重量に対して約1%添加し、混合物を約65～75℃に加熱した。加熱した混合物を、16～18時間攪拌した。

PMAA-2326-メルカプト官能基化 NaIco™ 2326（粒径が5 nm）を、最初に NaIco™ 2326 を固形分5%に希釈し、次に、MPTMS を添加する前に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いて懸濁液の  $\text{pH}$  を約3.5に調節することによって、同様の方法で調製した。

メルカプト官能基化 NaIco™ 2326 のグラフト反応は、メルカプト官能基化 NaIco™ 1042 とのグラフトにおいて用いた方法と同様の方法で実施した。

$\text{H}_2\text{N}$ -2326 — 下記の手続によって作られたアミノ官能基化シリカ。

NaIco™ 2326（2.6 kg）のシリカゾルを、酢酸によって  $\text{pH} 4$  に調節した。単独のフラスコ内で、100 g のアミノプロピルトリメトキシシラン（アルドリッチケミカルカンパニー製）を100 g の水と混合した。この混合物も、 $\text{pH} 4$

に調節し、前記のシリカゾルに添加した。追加の700 gの水を加え、得られた混合物のpHを硫酸で3.5に下げた。次いで、懸濁液を一晚（16時間）攪拌しながら85℃に加熱し、生成物を得た。

Pr-2326 — 下記の手続によって作られたプロピル官能基化シリカ。

NaIco<sup>TM</sup> 2326シリカゾル（4.5 kg）を、34.8 gのプロピルトリメトキシシラン（アルドリッチケミカルカンパニー 製）と混合した。その混合物を、85℃に加熱し、一晚（16時間）攪拌して生成物を得た。

#### 有機添加剤

種々の有機添加剤を本発明と共に用いてもよい。この物質は、結着剤、防汚剤、手触りを改良する添加剤、または処理されたカーペットの手触りを改良し、あるいは防汚性、撥水性、または撥油性を改良するために添加した撥性のフッ素化合物を含む。多くの用途において、所定の物質がこれらの機能の2つ以上を行うことができる。このように、例えば、結着剤として機能する物質は処理されたカーペットの手触りも改良することは、しばしば気付かれている。また、一連の諸条件下で所定の機能を行う物質は、別の一連の諸条件下ではその機能をもう行うことができない。このように、例えば、シリカに対して結着剤の作用をする若干の有機添加剤は、有機添加剤とシリカとのある特定の比においてだけそのように作用することができる。従って、本発明において種々の有機添加剤の分類は、特定の

有機添加剤が果たす最終機能について制限することを意図するものではない。

本発明において使用される好適な結着剤は、「粒子間」または「粒子-繊維間」接着を十分に促進することができなくてはならない。結着剤は、処理されたカーペットの感触または「手触り」を著しく低下させない物質であるのが好ましい。しばしば結着剤として作用する物質の具体例は、より高分子量のポリエチレングリコールおよび、エステルとカルボキシ官能基化ポリエチレングリコールとを含めて、それらの誘導体、スルホン化ノボラック樹脂、アクリル樹脂およびスチレン/無水マレイン酸コポリマのような、防汚ポリマーを含む。本発明に有用な結着剤の他の具体的な例が、実施例において説明される。

本発明に有用な好適な防汚物質は、カーペットを耐汚染性のあるものにするこれらの物質を含む。これらの物質は以下のものを含む：

ポリマ I — 次の方法を用いて作った防汚アクリルポリマー水溶液。

1 L のフラスコに、115 g のナトリウムドデシルベンゼンスルホナートと 380 g の水とを加えた。混合物を、真空／窒素を用いて 3 回、脱泡し、93℃に加熱した。単独の 100 ミリリットルのフラスコ内で、400 ミリグラムの過硫酸アンモニウムを 22.1 g の脱イオン水（供給材料 A）に溶かした。2つのポンプを用いて、供給材料 A と 68.4 g のメタクリル酸（供給材料 B）とを、両方の添加が 3 時間後に完了する速度において、同時にナトリウムドデシルベンゼンスルホナート／水混合物に加えた。攪拌を 93℃において更に 3 時間続け、その時点において、反応は終了した。

3M ブランド汚染剥離コンセントレート FC-657 — ミネソタ州、

セントポール のミネソタマイニングアンドマニュファクチャリングカンパニー (3M) 製のスルホン化ノボラックとアクリル樹脂とのブレンドを含有する固形分 30% の水溶液。

3M ブランド汚染剥離コンセントレート FC-661 — 3M 製のスルホン化ノボラックとアクリル樹脂とのブレンドを含有する固形分 29.5% の水溶液。

Stain Resist SR-300 — デラウェア州、ウィルミントン のイーアイデュボン・デュヌムールアンドカンパニー製のスチレン／無水マレイン酸コポリマーとスルホン化ノボラック樹脂とを含有する固形分 30 重量% の水溶液。

一般に、本発明に有用な撥性のフッ素化合物は、繊維基材を、特にカーペットを防ほこり汚れ性と撥水性、撥油性のあるものにするために当技術において周知のフッ素系化合物およびポリマーの一切を含む。これらの撥性のフッ素系化合物とポリマーとは一般に、3～約 20 個の炭素原子、いっそう好ましくは約 6～約 14 の炭素原子を有する過フッ素化炭素鎖を含有する 1 種以上のフッ素系ラジカルを含む。これらのフッ素系ラジカルは、直鎖、枝分れ鎖、または環状フッ素化アルキレン基あるいはそれらの任意の組合せを含むことができる。フッ素系ラジカルは、重合性オレフィン不飽和を含まないのが好ましいが、酸素、二価または

六価の硫黄、あるいは窒素のような連鎖ヘテロ原子を任意に含有することができ  
る。完全フッ素化ラジカルが好ましいが、水素または塩素原子が置換基として存  
在してもよく、好ましくは、炭素原子2個ごとにいずれかの原子が1個以下存在  
する。いずれのフッ素系ラジカルも、約40重量%～約80重量%、いっそう好  
ましくは、約50重量%～約78重量%のフッ素を含有することがさらに好まし  
い。ラジカルの末端部分は好ましくは、完全にフッ素化されており、好ましくは  
少なくとも7

個のフッ素原子、例えば、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ 、 $\text{SF}_3\text{CF}_2-$ を含有する。過  
フッ素化脂肪族基（すなわち、式  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-$  で表される）は最も好ましいフッ素  
系ラジカルの実施態様である。

本発明の処理に有用な代表的な撚性のフッ素系化合物は、フッ素系ウレタン、  
尿素、エステル、エーテル、アルコール、エポキシド、アロファネート、アミド  
、アミン（およびそれらの塩）、酸（およびそれらの塩）、カルボジイミド、グ  
アニジン、オキサゾリジノン、イソシアヌレートおよびビウレットを含む。これ  
らの化合物のブレンドもまた有用であると考えられる。本発明の処理に有用な代  
表的なフッ素系ポリマーは、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、オキ  
シアルキレン及びポリオキシアルキレンポリオールオリゴマーのアクリレート及  
びメタクリレートのエステル（例えば、オキシエチレングリコールジメタクリレ  
ート、ポリオキシエチレングリコールジメタクリレート、メトキシアクリレート  
、およびポリオキシエチレンアクリレート）、グリシジルメタクリレート、エチ  
レン、ブタジエン、スチレン、イソプレン、クロロプレン、酢酸ビニル、クロロ  
エチレン、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルクロ  
ロアセテート、ビニルピリジン、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケト  
ン、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-メチロー  
ルアクリルアミド、2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム)エチルメタクリレ  
ート、および 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) のような、  
非-ビニルフッ素を含まないモノマーと重合したフッ素系アクリレートを含むフ  
ッ素系アクリレート及び置換アクリレートホモポリマーまたはコーポリマーを含む

。用いた非ビニルフッ素を含まない種々のモノマーの相対量は一般に、処理される繊維基材、所望の特性、および繊維基材に適用する方式により、実験的に選択され

る。有用なフッ素系処理剤はまた、上記の種々の撥性のフッ素系ポリマーのブレンド、並びにこれらの撥性のフッ素系ポリマーと前記のフッ素系化合物とのブレンドを含む。

これらの撥性のフッ素系化合物及びポリマーと下記のようなフッ素を含まない増量剤化合物とのブレンドもまた、基材処理剤として本発明において有用である。フッ素を含まない増量剤化合物には、メチルメタクリレートやブチルアクリレートその他、オキシアルキレン及びポリオキシアルキレンポリオールオリゴマーのアクリレート及びメタクリレートエステル、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、および2-(N, N, N-トリメチルアンモニウム) エチルメタクリレートから作製されたフリーラジカル重合したポリマー及びコポリマー；シロキサン；ブロックトイソシアネート含有ポリマー及びオリゴマーのようなウレタン；尿素またはメラミンとホルムアルデヒドとの縮合物または予備縮合物；グリオキサール樹脂；脂肪酸とメラミンまたは尿素誘導体との縮合物；脂肪酸とポリアミド及びそれらのエピクロロヒドリン付加体との縮合；ワックス；ポリエチレン；塩化ポリエチレン；およびアルキルケテン二量体などがある。これらのフッ素を含まない増量剤のポリマーおよび化合物のブレンドもまた、本発明に有用であると思われる。処理剤における増量剤のポリマーおよび化合物の相対量は、本発明に重要ではない。しかし、フッ素化合物を含有する撥性の処理剤の全組成物は、その系に存在する固形分の量に対して、少なくとも3重量パーセント、および好ましくは少なくとも約5重量パーセントの、前記のフッ素系ラジカル基の形で炭素に結合したフッ素を含有すべきである。上記のようなフッ素を含まない増量剤のポリマーおよび化合物を含む処理剤のブレンドを含む、多くの撥性のフッ素化合物を含有する処理剤は、

市販の既製の調合物である。この生成物は、例えば、3M製のScotchgard™ブラ

ンドカーペットプロテクター、およびイーアイデュポンドゥヌムールアンドカンパニー製の Zonyl<sup>TM</sup> ブランドのカーペット処理剤として販売されている。

以下に示すのは、本発明に有用な具体的な撥性のフッ素系化合物である。

FC-A — 下記の方法を用いて作製したフッ素系ウレタンの撥性処理剤の水溶液。

オーバーヘッド攪拌機、還流凝縮器および窒素注入口を装備した3つ口丸底フラスコに、58.2 gのDesmodur<sup>TM</sup> N-3300イソシアネート（ペンシルベニア州、ピッツバーグのモーベイコーポレーション製の、33モルの1,6ヘキサメチレンジイソシアネートと水とによって誘導された三官能性イソシアネートビウレット）、142 gの $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ 、200 gのメチルイソブチルケトン（MIBK）および3滴の第一スズオクトエート触媒を加えた。混合物は、GPC（有効イソシアネート基の85%を理論消費）によって測定してフッ素系アルコールが消費されるまで、還流された。次いで、1.4 gのエチレングリコールとさらに2滴の第一スズオクトエートとを添加し、FTIRによってモニターして残存するイソシアネート基なくなるまで、その混合物を再び還流した。

界面活性剤溶液を、加熱して11 gのSiponate<sup>TM</sup> DS-10（ニュージャージー州、プリンストンのローヌーパウレネク製）を475 gの脱イオン水と混合して作製した。次に、この高温の界面活性剤水溶液を、MIBKに溶かしたフッ素系ウレタン溶液に攪拌しながら添加し、得られたエマルジョンをBranson Sonifier<sup>TM</sup> 450（VWRサイエンティフィック製）を用いて音波処理した（sonified）。MIBK溶剤を減圧下で取り除き、所望のフッ素系ウレタン水性エマ

ルジョンを生じたが、それは29.5重量%の活性の固形分を含有した。

FC-B — 米国特許第4,264,484号、実施例8、式XVIIに記載されているようなフッ素系アジピン酸エステル。そのエステルを、固形分34%のエマルジョンとして用いた。

FC-C — 下記の方法で作られた、カチオン型フッ素系アクリレートコーポリマーのエマルジョン。

8オンス（225ミリリットル）のガラスジャーに、31.5 gの $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)$

$\text{C}_2\text{H}_4\text{OC(O)CH=CH}_2$  (MeFOSEA)、15.8 g の *n*-ブチルアクリレート、5.3 g の *n*-ブチルメタクリレート、21 g の  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(O)OC}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^-$  (N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートを1-ブロモヘキサデカンで第四級化して作製された) および126 g の脱イオン水を加えた。ジャーの蓋をしめ、80℃に調節した水槽内に置いた。MeFOSEA がすべて溶けた時に、温かい混合物を1クォート(0.90 L)の容器に注ぎ、内容物を Warring™ ブレンダーセットを用いて高速度において2分間、均質化した。120 g の得られた均質化された混合物を、4オンス(450ミリリットル)のビンに注ぎ、0.1 g の Vaz o™ V-50 開始剤(2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ヒドロクロリド)(バージニア州、リッチモンドのワコーケミカルズユーエスエーインク製)を添加した。次に、4オンス(450ミリリットル)のビンを窒素でパージし、蓋をしめ、20時間60℃において振とう機水槽セット内に置いた。得られたラテックスをチーズクロス片を介して濾過した。濾過されたラテックスは、Coulter™ N4MDサブミクロン粒径アナライザーによって測定すると平均粒径15 mμの固形分29.1重量%であった。

FC-D — 下記の方法で作製された非イオン性フッ素系アクリレー

トコーポリマのエマルジョン。ガラス反応ビン内に、70 g の  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OC(O)CH=CH}_2$  (MeFOSEA)、30 g の *n*-ブチルアクリレート(BA)、0.20 g の V-50 開始剤、0.20 g の *n*-オクチルメルカプタン、163.5 g の脱イオン水、70 g のアセトンおよび9.0 g の Tergitol™ 15 S-30 の非イオン性界面活性剤(ユニオン・カーバイドコーポレーション製)を置いた。ビンをガス抜きし、窒素を5回補充し、密閉した。次に、ビンを70℃の槽内に置き、そのなかで16時間混転して固形分30重量%の非イオン性ポリマーのエマルジョンを得た。このポリマーのエマルジョンは、追加精製しない調合物として用いた。

FC-E — FC-D と同じ条件下で調製したカチオン型のフッ素系アクリレートコーポリマのエマルジョン。ただし、0.20 g の Sipomer™ Q-6 モノマー(ニュージャージー州、プリンストンのローン・ポーレンクサーファクタントアンドス

ペシャルティズ、L.P.製)と5.0gのEthoquad<sup>TM</sup> 18/25カチオン型界面活性剤 (アーマクコーポレーション製)とを、Tergitol<sup>TM</sup> 15S - 30非イオン性界面活性剤の代わりに用いた。得られた固形分30重量%の非イオン性ポリマーのエマルジョンを、追加精製しない調合物として用いた。

FC-Si - 米国特許第 5,274,159 号の実施例 3 に記載されているような、 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2Si[O(CH_2CH_2O)_2CH_2]_{2.47}(OCH_2CH_2)_{0.53}$  の近似構造の水溶性のフッ素系シラン。フルオロシランは固形分100%の形で用いた。FC-170C (Fluorad<sup>TM</sup> ブランド FC-170C フッ素化合物界面活性剤 - 3M 製の活性の固形分100重量%のエトキシ化フッ素系アルコール。FC-171 (Fluorad<sup>TM</sup> ブランド FC-171 フッ素系界面活性剤) - 3M製の活性の固形分100重量%のエトキシ化フッ素系アルコール。FC-247 (Scotchgard<sup>TM</sup> ブ

ランド FC-247 ファブリックプロテクター) - フッ素系アクリレートポリマーを含有する 3M 製の活性の固形分26.5重量%の水性処理剤。

FC-364 (3Mブランド FC-364 カーペットプロテクター) - 陰イオン性フッ素系ウレタンを含有する 3M 製の活性の固形分21重量%の水性処理剤。

FC-365 (3Mブランド FC-365 カーペットプロテクター) - 米国特許第 4,606,737 号に記載されているような、陰イオン性フッ素系アロファネートを含有する 3M 製の活性の固形分21重量%の水性処理剤。

FC-461 (3M ブランド FC-461 フルオロケミカルレインウエアアパレル処理剤) - ミネソタ州、セントポール の 3M 製の、フッ素系アクリレートポリマーを含有する活性の固形分30重量%の水性処理剤。

FX-1373M (Scotchgard<sup>TM</sup> FX-1373M コマーシャルカーペットプロテクター) - フッ素系ウレタンを含有する 3M 製の活性の固形分31重量%の水性処理剤。

Zonyl<sup>TM</sup> 1250 カーペットプロテクター - イーアイデュポンドゥヌムールアンドカンパニー製の、フッ素系ウレタン - 尿素を含むと考えられている活性の固形分30重量%の水性処理剤。

Dytech<sup>TM</sup> 97 H - ジョージア州、ドルトンのダイテックインク製の、フ

ッ素系アクリレートポリマーを含むと考えられている活性の固形分15.6重量%フッ素系水性処理剤。

本発明に使用するのに好適な手触りを良くする薬品は、処理されたカーペットの手触りを良くするそれらの物質を含む。この能力において一般に作用する物質には、次のものがある：

Carbowax™ 300 ポリエチレングリコール — コネチカット州、

ダンバリーのユニオンカーバイドコーポレーション製の分子量が約300のポリエチレングリコール。

Carbowax™ 600 ポリエチレングリコール — ユニオンカーバイドコーポレーション製の分子量が約600のポリエチレングリコール。

Carbowax™ 3350 ポリエチレングリコール — ユニオンカーバイドコーポレーション製の分子量が約3350のポリエチレングリコール。

Carbowax™ 8000 ポリエチレングリコール — ユニオンカーバイドコーポレーション製の分子量が約8000のポリエチレングリコール。

Carbowax™ 25000 ポリオキシエチレン — ユニオンカーバイドコーポレーション製の分子量が約25000のポリエチレングリコール。

Emerest™ 2662 ポリエチレングリコール600 モノステアレート — サウスカロライナ州、モールディンのヘンケルコーポレーション製の固形分100%の生成物。

PEGDA — アルドリッチケミカルカンパニー製、カタログ No. 40,703-8の分子量が600のポリエチレングリコールビス（カルボキシメチルエーテル）。

本発明に有用な種々の他の有機添加剤は、以下のものを含む：

Bero™ 09 界面活性剤 — コネチカット州、ストラットフォードのアクゾノベルサーフィスケミストリーインク製の固形分100%のエトキシ化ノニルフエノール。

Spensol™ L-55 ウレタン — ノースカロライナ州、リサーチトライアングルパーク、ライクホールドコーポレーション製の水溶性ウレタンの35重量%の

水溶液。

Rhoplex™ HG - 74 アクリル - ペンシルベニア州、フィラデルフィア のローム&ハスカンパニー製のアクリルコーポリマの固形分42重量%の水性エマルジョン。

Adcote™ 50T - 4990 アクリル - イリノイ州、シカゴの モートン・インターナショナル製のエチレン/アクリル酸コーポリマの固形分35重量%の水性分散系。

Neocryl™ A - 601 アクリル - デラウェア州、ウィルミントン のICIアメリカズインク製の32重量%のアクリルラテックス。

NeoRez™ XR - 9699 ウレタン - ICIアメリカズインク製の固形分40重量%のウレタンポリマーの水性分散系。

Neocryl™ A - 6092 アクリル - ICIアメリカズインク製の固形分43重量%のアクリルポリマーの水性分散系。

Neocryl™ XA - 6075 アクリル - ICIアメリカズインク製の固形分45重量%のアクリルポリマーの水性分散系。

PVA #1 - アルドリッチケミカルカンパニー製の分子量分布が13000～23000の98%の加水分解されたポリビニルアルコール。

PVA #2 - アルドリッチケミカルカンパニー製の分子量分布が31000～50000の98～99%の加水分解されたポリビニルアルコール。

カーペット

本発明の方法は、ポリプロピレン、ナイロン、アクリルおよびウール系カーペットを含む、多種多様なカーペット用物質を処理するために用いることができる。下記の具体的なカーペットの処理剤を、実施例で説明する。

Dignitary™ 51609 カーペット - ジョージア州、ドルトン のショーインダストリーズ インク製のポリプロピレンカーペット。カーペットは、100%のカットパイル、表面重量が55～60オンス/yd<sup>2</sup> (1.9～2.1 kg / m<sup>2</sup>) を特性とする。カーペットの色は、カラーコード名が09100である。未洗浄

のカーペットは、約0.5～1.1重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。洗浄されたカーペットは、約0.02～0.26重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。

Zeftron™ 2000 カーペット ニュージャージー州、パーシパニーのBASFコーポレーションによって 3M のために作製された溶液-着色されたナイロンカーペット。カーペットはヤーンタイプ1115、#6104から作られており、平ループ型 (level loopstyle) であり、表面重量が38オンス/yd<sup>2</sup> (1.3 kg / m<sup>2</sup>) を特性とする。カーペットの色は淡黄色である。未洗浄のカーペットは、約0.8重量%の紡糸仕上げ剤を含有し、洗浄されたカーペットは、約0.02重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。

スタイル「Angelic™」カーペット BASF コーポレーションの100%の1800/99溶液によって着色されたナイロン線維から作った、ジョージア州、カルフーンのホライズンモホークインダストリーズ製のカーペット。同カーペットを、Zeftron™ 2000 と繊維横断面が同じで、同じ紡糸仕上げ剤を有し、三重-平ループ組織 (tri-level loop construction)、表面重量が28オンス/yd<sup>2</sup> (0.9 kg/m<sup>2</sup>) の同じポリマーから作った。カーペットの色はオフホワイトである。未洗浄のカーペットは、約1.4重量%の紡糸仕上げ剤を含有し、洗浄されたカーペットは約0.06重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。

Acrylan™カーペット ミズーリ州、セントルイス のモンサント

コーポレーションのアクリルカーペット。カーペットは、平ループ型であり、表面重量が40オンス/yd<sup>2</sup> (1.3 kg/m<sup>2</sup>) を特性とした。カーペットの色は、オフホワイトである。未洗浄のカーペットは、約0.63～1.30重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。洗浄されたカーペットは、約0.01重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。

スタイル M0033 カーペット ポリプロピレンカーペット、ショー・インダストリーズインク製の「クラシックウィーブ」スタイル# A3493。カーペットは、ループパイル型であり、表面重量が40オンス/yd<sup>2</sup> (1.3 kg / m<sup>2</sup>) を特性とした。未洗浄のカーペットは、約0.48重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。洗浄されたカーペットは、約0.03重量%の紡糸仕上げ剤を含有する。

。

Regal™ Heirカーペット - ショー・インダストリーズインク製のポリプロピレンカーペット、スタイル17196。未洗浄のカーペットは、0.66重量%の紡糸仕上げ剤を繊維上に含み、ベルベル (Berber) スタイルであり、表面重量が49オンス/yd<sup>2</sup> (1.7 kg / m<sup>2</sup>) を特性とする。洗浄されたカーペットは、約0.13重量%の繊維上の紡糸仕上げ剤を含有する。カーペットの色は、ウニ色 (sand dollar) であり、カラーコード名は96100である。

CM010カーペット - ウールカーペット、ショー・インダストリーズインク製の丸石 スタイル No. CM010。未洗浄のカーペットは、約0.85%の紡糸仕上げ剤 (天然および合成オイルの組合せであると考えられる) を含有し、平ループ型であり、表面重量が44オンス / yd<sup>2</sup> (1.5 kg / m<sup>2</sup>) を特性とする。洗浄されたカーペットは、約0.14%の紡糸仕上げ剤を含有する。カーペットの色は、ウニ色であり、カラーコード名は96100である。

#### テスト方法

下記の方法を、本発明の実施例において用いた：

カーペット上の潤滑剤のパーセントの定量 - 未洗浄または洗浄されたカーペット上の潤滑剤の重量%を、次のテスト方法に従って求めた。

9.3 gのカーペット試料を、90 gの溶剤 (一般に、酢酸エチルまたはメタノール) とともに8オンス (225ミリリットル) のガラスジャー内に入れた。ガラスジャーの蓋をしめ、10分間タンブル乾燥機に取り付けた。次に、剥離した潤滑剤を含有する溶剤の50 gを、風袋引きしたアルミニウムパン (tared aluminum pan) に注ぎ、250° F (121℃) のベント式炉内に20分間置き、溶剤を取り除いた。次に、パンを再秤量して存在する潤滑剤の量を求めた。カーペット上の潤滑剤のパーセントは、潤滑剤の重量をカーペット試料の初期重量で割り、100で割ることによって計算した。

カーペットの洗浄 - 潤滑剤を取り除くためにカーペットの洗浄は、カーペットを洗剤を含む熱水でよく洗い、その後に、すすぐことによって行なうことができる。

スプレー適用および硬化方法 — 水性処理剤を、含浸量が約15%にまで、スプレー掛けによってカーペットに適用した。水性処理剤溶液に添加される無機添加剤と任意の親水性ポリマーとの量は、所望のカーペット上の固形分の理論百分率（「% SOC」として表す）によって求める。特に指示しない限り、次に、スプレー掛けした湿潤カーペットは、強制空気炉内で乾燥するまで（一般に10～20分）120℃において乾燥させ、カーペット上の処理剤を硬化させた。

泡付与と硬化方法 — 本発明で用いられた発泡機は、気泡作製装置

と真空フレイム装置とからなる。

気泡作製装置は、オハイオ州、トロイのホバートコーポレーションのキッチンエイド部門によって製作されたHobart Kitchen - Aid<sup>TM</sup> である。

真空フレイム装置は真空プレナムと真空ベッドとを有するステンレス鋼の小ベンチである。処理されるカーペットを、カーペットに付着させられる発泡物質と共に、同ベッド上に置く。真空ベッドは、Dayton Tradesman<sup>TM</sup>の25ガロンのHeavy Duty Shop Vacに取付けられた排気口を有するベンチを形成する。ベッドの寸法は、8インチ×12インチ×1.5インチである。プレナムは、近接して隔置された1/16インチの孔が開けられたアルミニウム板によってベッドの残りから分離される。その板は、水切り器に構造が似ている。

処理されるカーペット部分を、秤量する。次に、カーペットを水で前もって湿潤してもよい。適用のいろいろなパラメータは、試行錯誤によって調節しなくてはならない。特に、試験泡を、ブロー比（式：

$$\text{ブロー比} = \text{気泡体積} / \text{気泡重量}$$

によって求められる）を求めるために調製されなくてはならない。

一般に、気泡は、気泡の含浸量がカーペット乾燥重量の約60%の含浸量になるように、調節されるべきである。ドクターブレードは、任意の薄く、堅い物質から調製することができる。約100ミルの厚さの薄いビニールシート材料が、どんな大きさにでも容易に切り分けることができるので、特に好適である。ブレードのノッチ部分は、真空ベッドのスロットに合うように幅約8インチであるべきである。

代表的な応用例において、発泡させられる液体の約150 gを、Kitchen - Aid<sup>®</sup> のボウルに入れた。ワイヤー式あわだて器付属装

置を用い、ミキサはその最も高い速度（10）に設定する。約2～3分、発泡させ、一定のブロー比において安定させる。ブロー比はボウルの側面に容積マークを配することによって計算してもよい。

過剰な泡を、真空ベッド上に平らに置いたカーペット試験片上に置く。気泡構造に大きなエアポケットが存在しないように、注意しなくてはならない。次に、気泡を、ドクターブレードによって掻き落とした。次いでその後、真空にし、カーペット内を減圧した。この時点で、カーペットを、炉乾燥してもよい。

「歩行面」の汚れテスト - 処理されたカーペットのほこり汚れに対する相対的な耐性は、処理された未洗浄のカーペットと未処理の洗浄された（対照用）カーペットとの両方を、定義した「歩行面」の汚れ条件下で試し、それらの相対的な汚れ量を比較することによって求めた。定義した汚れ条件テスト (soil condition test) は、処理された対照用の小さい方形のカーペット試料をパーティクルボードパネル（一般に、各々5～7の反復試験片）上に取り付け、同パネルを歩行者の多い場所の床の上に置き、試料を標準的な通行量によって汚すことによって行なう。これらの各々の区域の通行量はモニターされ、所定の立地内の各々の試料の位置は、汚れが生ずるときに、位置と方向の影響を最小にするようにつくったパターンを用いて毎日変える。

約10,000歩分の通行量として定義される1サイクルの歩行面通行量の時間が経過した後、真空処理をし、汚れたカーペット試料を取り除き、所定の試料上の汚れ量は、汚れのない試料と汚した後の対応する試料との間の色の違いに正比例するという仮定から、所定の試料上に存在する汚れの量を比色測定を用いて求めた。汚れたカーペット試料の CIE L\*a\*b\*の三次元色座標を、D65 照明源付きのミノルタ310クロマメーターを用いて測定した。各々の汚れ

たカーペット試料の色差値の $\Delta E$ は、下記の式を用いてその汚れていない対応物（すなわち、その上を歩行していないカーペット）に対して計算する。： $\Delta E =$

$$[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[式中、 $\Delta L^*$  =汚した $L^*$  (処理された) - 汚れない $L^*$  (対照用)

$\Delta a^*$  =汚した $a^*$  (処理された) - 汚れない $a^*$  (対照用)

$\Delta b^*$  =汚した $b^*$  (処理された) - 汚れない $b^*$  (対照用)

これらの比色測定から計算された $\Delta E$ 値は、AATCC (the American Association of Textile Chemists and Colorists) によって提案された汚れ評価などの以前からある目視による評価から得られた値と質的に一致しており、より高い精度が得られ、環境の変化またはオペレーターの主観性に影響されることがないという利点をさらに有することが示された。一般的に、5～7の反復試験片を用いる時の95%の信頼区間は、約 $\pm 1\Delta E$ 単位である。

$\Delta E$ 値もまた計算するが、これは、汚した処理された未洗浄のカーペット試料のか $\Delta E$ 値から汚した未処理の洗浄されたカーペット試料の測定された $\Delta E$ 値を引いて得られる「相対 $\Delta E$ 」値である。 $\Delta E$ 値が小さくなればなるほど、処理剤の防汚性はよくなる。負の $\Delta E$ 値は、処理された未洗浄カーペットが未処理の洗浄されたカーペットよりも防汚性が向上することを意味する。

手触りテスト - 汚れていない処理されたカーペット試料を、カーペット表面上を手で摩擦し、カーペット繊維の相対的な柔らかさに注目することによって手触りを評価する。カーペットの手触りは、無機添加剤のカーペット繊維への粘着性の度合によって直接影響されることがある。このように、密着が不十分である時、無機添加剤の荒い粒子によって与えられた得られたほこりっぽさまたは砂質が、カーペットの手触りに悪影響をおよぼす場合がある。他方、ある場

合には、カーペット繊維への無機添加剤の密着性が十分である時でも、手触りは好ましくない場合がある。

撥油性テスト - 処理したカーペット試料は、3M製の3M撥油性テストIII (1994年2月)を用いて撥油性を評価した。このテストにおいて、処理したカーペット試料は、表面張力を変えた油または油混合物によって浸透を試される。油および油混合物は、下記のように、レイティングされる：

撥油性

油

レイティングナンバー	組成物
F	(石油をはじかない)
1	石油
1・5	85 / 15 (体積比) 石油
2	65 / 35 (体積比) 石油 / n-ヘキサデカン
3	n-ヘキサデカン

このテストを行うときに、処理されたカーペット試料を平坦な、水平の表面上に置き、カーペットのけばを、ヤーンのよりが最も大きくなる方向に手 - ブラシをかけた。少量の5滴の油または油混合物を、少なくとも2インチ離れた位置にカーペット試料上にそっと置く。もし、45°の角度において10秒間、観察した後で、5滴の内の4滴が目視して球または半球であれば、同カーペットは油または油混合物のテストを合格したと見なされる。記録した撥油性評価は、処理されたカーペット試料が先述のテストに合格した最も浸透する油（すなわち、上記の表の最も高位番号の）に対応する。数の後の「+」は、撥性が記録した数よりやや大きかったことを表し、数の後の「-」は、撥性が記録した数よりやや小さかったことを表す。

撥水性テスト - 処理されたカーペット試料は、3M製の床カバー材用の3M撥水性テストV（1994年2月）を用いて撥水性を評価した。このテストにおいて、処理したカーペット試料は、脱イオン水とイソプロピルアルコール（IPA）とのブレンドによって浸透を試す。それぞれのブレンドは、下記のように、レイティングナンバーを割り当てる：

レイティングナンバー	水 / IPA ブレンド (体積%)
F	(水をはじかない)
W	100%の水
1	90 / 10 水 / IPA
2	80 / 20 水 / IPA

撥水性テストは、撥油性テストと同じ方法で行なわれ、記録した撥水性の評価は、処理されたカーペット試料が上記のテストに合格した最も多く IPA を含有するブレンドに対応する。記録した数の後の「+」または「-」は、撥油性テストと同じ意味を有する。

#### シャンプーと蒸気清浄の方法

使用するシャンプーと蒸気清浄は、刊行物「カーペットボード洗浄機によるカーペット試料のシャンプー」、床カバー材テスト方法 (Floorcovering Test Methods)、CPT、106-1995、4月21日、1995年(3M社製)に記載されている。このテスト方法は、熱水抽出法によってカーペットのシャンプー処理をだいたい再現するように設計した実験室用カーペットボード自動洗浄機の使用について記載する。熱水(140°Fまたは60℃)を、すべて

のテスト中において用いる。

同機は、3つの装置部を有し、各々の装置部はスプレーノズルと真空クリーナーヘッドを備えている。第1の装置部は、カーペットの表面上をゆっくりと動く真空ヘッドにすぐ先行してカーペット試料にセッケン溶液をスプレーがけする。他の2つの装置部は、真空ヘッドがカーペット上を通過するときに真空ヘッドのすぐ全面をすすぐために水だけスプレーがけし、可能な限り多くのすすぎ水を取り除く。ターンテーブルが、各々の装置部にカーペット試料を乗せたボードを運び、各装置部の間で試料を90°回転させる。

定量ポンプが、前記の第1のヘッドに接続した水路中にセッケンリザーバからセッケンを吐出する。リザーバ中のセッケンは、水と、ノースカロライナ州、ローリーのユーエスフロアシステムインク製の Steamex™ Super Carpet Cleaner との1:1の混合物を含む。定量ポンプは、1オンス(28g)のセッケンの濃縮物を、1ガロン(3.8L)の水に送り、セッケン溶液を作る。

シャンプー処理および蒸した後で、湿潤カーペット試料を平積みして室温において乾燥させておく。乾いた後で、カーペット試料を前述の撥性、汚れ、汚染を試す。

産業上の利用可能性

## 実施例 1～4 と比較実施例 C1～C6

以下の実施例は、本発明の方法の従って処理された未洗浄のポリプロピレンカーペットの防汚性について説明する。それらの値は、同じカーペットの同様に処理された洗浄した試料の防汚性の値と比較される。これらの実施例はまた、無機粒子の表面積が防汚性の値に及ぼす影響について説明する。

実施例 1～4 と比較例 C2～C5 において、粒径が約 75 nm、

表面積が 40～600 m<sup>2</sup> / g のコロイドシリカを含有する処理剤を、前記のスプレー適用および硬化法を用いて未洗浄および洗浄した Dignitary™ 51609 ポリプロピレンカーペット試料に適用し、それぞれの処理剤がカーペットの汚れの値に及ぼす効果を、1 サイクルの歩行面の汚れテストによって評価した。

実施例 1～4 において、Nalco™ 2329 コロイドシリカ、Nalco™ 2327 コロイドシリカ、Cab-O-Sperse™ S3295 ヒュームドシリカ、および Nalco™ 2326 コロイドシリカ を含む水性処理剤を、それぞれ、0.75% の SOC において未洗浄のカーペットに適用した。

比較例 C1 において、処理剤は未洗浄のカーペットに適用しなかった。

比較例 C2～C5 において、実施例 1～4 に記載したものと同一処理および汚れテスト方法に、それぞれ従った。ただし、水性コロイドシリカ処理剤を、未洗浄のカーペットの代わりに洗浄したカーペットに適用した。

比較例 C6 において、処理剤を洗浄されたカーペットに適用しなかった。

実施例 1～4 および比較例 C1～C6 の  $\Delta E$  および  $\Delta\Delta E$  の値を表 1 に示す。定義によって、比較例 C6 の  $\Delta\Delta E$  値を、ゼロに設定した。

表 1

実施例	カーペット の洗浄	コロイド シリカ	粒子/凝集塊 の大きさ (nm)	粒子/凝集塊 の面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	適用 した %SOC	汚れの値:	
						$\Delta E$	$\Delta\Delta E$
1	無し	2329	75	40*	0.75	15.21	4.94
2	無し	2327	20	150*	0.75	12.96	2.69
3	無し	S3295	100	325**	0.75	11.39	1.12
4	無し	2326	5	600*	0.75	10.81	0.55
C1	無し	---	---	---	---	18.68	8.83
C2	有り	2329	75	40*	0.75	7.70	-1.73
C3	有り	2327	20	150*	0.75	8.63	0.79
C4	有り	S3295	100	325**	0.75	8.55	-0.88
C5	有り	2326	5	600*	0.75	10.01	-0.59
C6	有り	---	---	---	---	9.84	0

\* 粒子/凝集塊の表面積を、Analytical Chemistry、Vol. 28、1981（1956）に記載されているように表面シラノールの滴定に基づいたシアーズ方法（Sears Method）を用いて求めた。

\*\* 粒子/凝集塊の表面積を、Annual Book of ASTM Standard、Vol. 09.01、で示名 D1993-91、360~365（1993年）に記載されているように、Brunauer Emmett-Teller(BET)方法を用いた窒素吸着容量（Nitrogen Adsorption Capacity）によって求めた。

表1の $\Delta\Delta E$ の値は、水性コロイドシリカ処理剤を未洗浄のポリプロピレンカーペットに適用することにより、大幅にその防汚性能が改良されることを示す（比較例 C1 と比した実施例 1~4）。この改良は、コロイドシリカ粒子の平均粒度が非常に小さい時、すなわち、粒子の表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上である時最も劇的であった。実施例 4 において、処理された未洗浄のカーペットの防汚性能は、洗浄された未処理のカーペット（比較例 C6）の防汚性能にほぼ

等しかった。実施例 3 において、シリカ粒子の粒度は大きかったが、それぞれの大きい粒子が、凝集したシリカの一次粒子、すなわち、表面積対体積比が大きい一次粒子からなるので、防汚性能は依然として非常によい。

それと対照的に、水性コロイドシリカ処理剤を洗浄したポリプロピレンカーペットに適用した時（比較例 C2~C5）、未処理の洗浄したポリプロピレンカーペット（比較例 C6）と比べて防汚性能の改良は比較的小さかった。

## 実施例5～12と比較例C7～C16

以下の実施例は、本発明の方法における種々の無機添加剤の使用について説明する。

実施例5～12と比較例C8～C15において、Dignitary™ 51609ポリプロピレンカーペットの未洗浄および洗浄した試料を、スプレー適用および硬化方法を用いて種々の金属酸化物と塩基性金属塩との水性コロイド分散系によって処理し、各々の処理剤のカーペットの汚れの値に及ぼす効果を、歩行面の汚れテストを用いて測定した。

実施例5～12において、塩基性アルミニウム塩AおよびBと、Nalco™ 1056アルミニウム化シリカと、Myaco™ Zr 50\20および100\20ジルコニアと、ジルコニウムオキシアセテートと、Nalco™ 88SN-126コロイド二酸化チタンと、Nalco™ 88SN-123コロイド酸化スズとを含む金属酸化物ゾルを、それぞれ、0.75% SOCにおいて未洗浄のカーペットに適用した。

比較例C7において、処理剤を未洗浄のカーペットに適用しなかった。

比較例C8～C15において、それぞれ、実施例5～12に記載し

たものと同じ処理および汚れテスト方法に従った。ただし、水性コロイド金属酸化物の処理剤を、未洗浄のカーペットの代わりに洗浄したカーペットに適用した。

比較例C16において、処理剤を洗浄されたカーペットに適用しなかった。

実施例5～12および比較例C7～C16の $\Delta E$ および $\Delta\Delta E$ の値を、表2に示した。定義によって、比較例C16の $\Delta\Delta E$ 値は、ゼロであった。

表 2

実 例	カー ペ ット の 洗 浄	粒子の 組成	金属 ゾル	粒子の 大きさ (nm)	適用し た %SOC	汚れの値: $\Delta E$	$\Delta \Delta E$
5	無し	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩 A	2	0.75	10.63	0.36
6	無し	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩 B	60	0.75	11.97	1.70
7	無し	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	1056	20	0.75	---	2.19
8	無し	ZrO <sub>2</sub>	Zr50/20	50	0.75	13.28	3.01
9	無し	ZrO <sub>2</sub>	Zr100/20	100	0.75	13.21	2.94
10	無し	ZrOAc <sub>2</sub>	---	分子	0.75	10.30	0.03
11	無し	TiO <sub>2</sub>	88SN-126	5	0.75	12.38	2.53
12	無し	SnO	88SN-123	22	0.75	13.88	4.03
C7	無し	---	---	---	---	18.68	8.83
C8	有り	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩 A	2	0.75	9.09	-0.33
C9	有り	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩 B	60	0.75	8.25	-1.71
C10	有り	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	1056	20	0.75	---	-0.69
C11	有り	ZrO <sub>2</sub>	Zr50/20	50	0.75	9.84	0.41
C12	有り	ZrO <sub>2</sub>	Zr100/20	100	0.75	9.53	0.11
C13	有り	ZrOAc <sub>2</sub>	---	分子	0.75	8.50	-0.93
C14	有り	TiO <sub>2</sub>	88SN-126	5	0.75	10.95	1.10
C15	有り	SnO	88SN-123	22	0.75	10.90	1.05
C16	有り	---	---	---	---	9.85	0

表2の $\Delta \Delta E$ の値は、塩基性アルミニウム塩、アルミニウム化シリカ、酸化ジルコニウム、ジルコニウムオキシアセテート、二酸化チタンおよび酸化スズのゾルによる未洗浄のポリプロピレンカーペットの処理（実施例 5～12）が、未処理のカーペット（比較例C7）の性能と比べた時、大幅にカーペットの防汚性能を向上させたことを示す。その効果は、多核金属クラスターを形成する塩基性金属塩の溶液を用いた時に特に顕著であった（実施例 5および10）。

それと対照的に、無機酸化物または塩基性金属を含有するコロイド状の処理剤を、洗浄したポリプロピレンカーペット（比較例 C8～C15）に適用した時、未処理の洗浄したカーペット（比較例 C16）と比べて防汚性能の改良は比較的

小さいか、または認められなかった。

#### 実施例 13～15 と比較例 C17～C21

以下の実施例は、対イオンを選択することが、本発明の方法に従ってカーペットを処理するために用いた種々のコロイドシリカの防汚作用に及ぼす効果について説明する。

実施例 13～15 と比較例 C18～C20において、Dignitary™ 51609 ポリプロピレンカーペットの未洗浄および洗浄した試料を、アンモニウムおよびナトリウム安定化イオンを有するコロイドシリカ（それぞれ、Nalco™ 2327 と Nalco™ 1050 コロイドシリカ）と、安定化イオンを有しない酸シリカゾル（Nalco™ 1042 コロイドシリカ）とによって処理した。コロイドシリカを、スプレー適用および硬化方法を用いて適用し、各々の処理剤がカーペットの汚れの値に及ぼす効果を、1サイクルの「歩行面」汚れテ

ストを用いて測定した。

実施例 13～15 において、それぞれ 3、9、および 9 の pH において供給される Nalco™ 1042、Nalco™ 2327 および Nalco™ 1050 コロイドシリカを、0.75% SOC において未洗浄のカーペットに適用した。

比較例 C17 において、処理剤は、未洗浄のカーペットに適用しなかった。

比較例 C18～C20 において、実施例 13～15 に記載したものと同一処理および汚れテスト方法に、それぞれ従った。ただし、水性コロイド金属酸化物の処理剤を、未洗浄のカーペットの代わりに洗浄したカーペットに適用した。

比較例 C20 において、処理剤を洗浄されたカーペットに適用しなかった。

実施例 13～15 および比較例 C17～C21 の  $\Delta E$  および  $\Delta \Delta E$  の値を表 3 に示す。定義によって、比較例 C21 の  $\Delta \Delta E$  値は、ゼロであった。

表 3

実 施 例	カー ペ ットの 洗 浄	シリ カ ゾ ル	pH	安定化 イオン	適用した % SOC	汚れの値:	
						$\Delta E$	$\Delta \Delta E$
13	無し	1042	4	無	0.75	18.05	4.11
14	無し	2327	9	$\text{NH}_4^+$	0.75	18.26	4.32
15	無し	1050	9	$\text{Na}^+$	0.75	20.76	6.82
C17	無し	---	---	---	---	24.07	10.13
C18	有り	1042	4	無	0.75	11.34	-2.60
C19	有り	2327	9	$\text{NH}_4^+$	0.75	16.64	2.70
C20	有り	1050	9	$\text{Na}^+$	0.75	14.73	0.79
C21	有り	---	---	---	---	13.94	0

表3の $\Delta \Delta E$  値が示すように、未洗浄のポリプロピレンカーペットのさらに良好な防汚性能は、ナトリウムイオン安定化ゾル（実施例15）によるよりもアンモニウムイオンまたは酸シリカゾル（実施例13および14）安定化シリカゾルによって得られたが、処理剤を用いない場合（比較例 C17）に比べて3つの全ての処理剤が防汚性能を大幅に改良した。洗浄されたカーペット（比較例 C18～C20）に適用される時に、シリカ処理剤は、未処理の洗浄されたカーペット（比較例 C21）と比べて防汚特性に明らかに良い、または良くない全体的な効果はなかった。

## 実施例 16 ～ 18 と比較例 C22～C26

以下の実施例は、いろいろな種類のカーペットを処理するときの本発明の方法の効果について説明する。

実施例 16 ～ 18 において、溶液-着色した未洗浄のナイロンカーペット、アクリルカーペットおよびウールカーペットを、スプレー適用および硬化方法を用いて、コロイドシリカによって処理した。各々の処理されたカーペットの汚れの値は、1 サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて測定した。

実施例 16 ～ 18 において、Nalco<sup>TM</sup> 2326 コロイドシリカ を含有する水性処理剤を、Zeftron<sup>TM</sup> 2000 カーペット（溶液-着色したナイロン）、Acrylan<sup>TM</sup> アクリルカーペット、QM010 ウールカーペットの未洗浄の試料に、それぞれ、0.75% SOC において適用した。

比較例 C22、C24 および C26 において、処理剤は、実施例 16 ～ 18 と同じ未洗浄のカーペットに、それぞれ、適用しなかった。

比較例 C23 および C25 において、処理剤を、溶液-着色した洗浄されたナイロンおよびウールカーペットに適用しなかった。

実施例 16 ～ 18 および比較例 C22～C26 の  $\Delta E$  および  $\Delta \Delta E$  の値を、表 4 に示す。定義によって、比較例 C23 および C25 の  $\Delta \Delta E$  値を、ゼロに設定した。

表 4

実施例	カーペット の洗浄	カーペット の基材	シリカの % (SOC)	汚れの値	
				$\Delta E$	$\Delta \Delta E$
16	無し	ナイロン	0.75	5.36	-0.15
C22	無し	ナイロン	---	13.70	8.49
C23	有り	ナイロン	---	5.21	0
17	無し	ウール	0.75	1.60	-0.73
C24	無し	ウール	---	4.08	1.75
C25	有り	ウール	---	2.33	0
18	無し	アクリル	0.75	2.45	---
C26	無し	アクリル	---	10.14	---

表 4 の  $\Delta \Delta E$  値が示すように、シリカゾルの水性処理剤を未洗浄のナイロンカーペットに適用した時に、処理されたカーペット（実施例 16）の防汚性の値が未処理の、未洗浄ナイロンカーペットの防汚性の値よりも大幅に良くなり、未処

理の洗浄したナイロンカーペット（比較例 C23）について測定した値と本質的に等しかった。

防汚性の値の同様の大きな改良が、処理された未洗浄のアクリルカーペット（実施例 18）を未処理の未洗浄アクリルカーペット（比較例 C26）と比較したときに得られた。ウールカーペットの効果もまた明らかであったが、それほど劇的ではなかった（実施例 17 対比較例 C24と C25）。

実施例 19～31 と比較例 C27～C32

以下の実施例は、コロイドシリカと防汚ポリマーによって未洗浄のカーペットを処理する効果について説明する。

実施例 19～31 において、Dignitary™ 51609 カーペット（ポリプロピレン）の未洗浄の試料を、スプレー適用および硬化方法を用いて、コロイドシリカを単独で、種々の防汚ポリマーを単独で、およびそれらのブレンドによって処理した。各々の処理されたカーペット試料の汚れの値は、1 サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて求め、各々の処理剤のカーペットへの密着を、処理剤密着試験 (Treatment Adherence Test) を用いて測定した。

実施例 19～21 において、Nalco™ 2326 コロイドシリカを、処理剤の pH が 9 の 0.90%、0.75% および 0.50% SOC の量において単独で適用した。

実施例 22～29 において、3M ブランド汚染剥離コンцентレート FC-661 を 0.125～0.75% SOC の範囲の量において、0.15～0.75% SOC の範囲の量の Nalco™ 2326 コロイドシリカと共に適用した。処理剤の pH は、4～6 であった。

実施例 28 および 29 において、3M ブランド汚染剥離コンцентレート FC-657 を 0.125 および 0.25% SOC の量において、0.50% SOC の Nalco™ 2326 コロイドシリカと共に適用した。処理剤の pH は、それぞれ、5 および 4 であった。

実施例 30 および 31 において、Stain Resist SR-300 を 0.125% および 0.25% SOC の量において、それぞれ、0.50% SOC の Nalco™ 2326

コロイドシリカと共に適用した。処理剤の pH は、それぞれ 8 と 7 であった。

比較例 C28～C30において、FC-661、FC-657およびSR-300を、それぞれ、0.25% SOC において単独に適用し、他方、比較例 C27において、FC-661を0.90% SOC に

において単独に適用した。

比較例 C31において、処理剤を未洗浄のカーペットに適用しなかった。

比較例 C32において、処理剤を洗浄されたカーペットに適用しなかった。

実施例 19～31と比較例 C27～C32の $\Delta E$  および $\Delta\Delta E$  値を表5に示す。定義によって、比較例 C32の $\Delta\Delta E$  値は、ゼロに設定された。

表 5

実施例	カーペット の洗浄	2326, % SOC	ポリマー:		pH	汚れ $\Delta\Delta E$
			名称	% SOC		
19	無し	0.90	---	---	9	0.56
20	無し	0.75	---	---	9	2.17
21	無し	0.50	---	---	9	3.51
22	無し	0.50	FC-661	0.125	5	1.32
23	無し	0.50	FC-661	0.25	5	1.69
24	無し	0.75	FC-661	0.15	6	-1.37
25	無し	0.45	FC-661	0.45	5	1.01
26	無し	0.15	FC-661	0.75	4	2.40
27	無し	0.60	FC-661	0.15	5	-1.22
28	無し	0.50	FC-657	0.125	5	1.68
29	無し	0.50	FC-657	0.25	4	1.45
30	無し	0.50	SR-300	0.125	5	1.31
31	無し	0.50	SR-300	0.25	4	1.98
C27	無し	---	FC-661	0.90	3	3.64
C28	無し	---	FC-661	0.25	3	5.87
C29	無し	---	FC-657	0.25	3	8.86
C30	無し	---	SR-300	0.25	3	7.50
C31	無し	---	---	---	---	11.26
C32	有り	---	---	---	---	0

テストされた試料の手触りは、比較的多量のシリカ（0.5%を超える）を有するがポリマーを含まない実施例 19～20を除けば、一般に「良好である」。表5のデータが示すように、防汚ポリマーのそれぞれをコロイドシリカと共に適

用した時に、一般に、防汚性を改良すると共に手触りを良くした。シリカ対ポリマーの比を比較的大きくした、実施例24および27の防汚性の成果は、未処理の洗浄されたポリプロピレン（比較例 C32）よりすぐれ、特にすばらしかった。

#### 実施例32～41と比較例 C33と C34

以下の実施例は、いろいろな有機添加剤と共にコロイドシリカを無機の添加剤として用い、本発明の方法に従って未洗浄のDignitary™ 51609（ポリプロピレン）カーペットを処理する効果について説明する。用いた有機添加剤は、種々の分子量のポリエチレングリコールと、ポリエチレングリコールモノステアレート、カルボキシ官能基化ポリオキシエチレングリコール、およびポリエチレングリコールモノフルオロアルキルエーテルを含む。処理剤は全て、スプレー適用および硬化方法を用いて、pH9の処理剤を適用した。各々の処理されたカーペットの汚れの値は、1サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて測定し、各々の処理されたカーペットの手触りは、手触りテスト (Hand Test) を用いて測定した。

実施例 32において、Nalco™ 2326コロイドシリカを、0.75% SOC において単独で適用した。

実施例 33～37において、0.75% SOC の Nalco™ 2326コロイドシリカを、0.15% SOC の Carbowax™ 300、600、4000、8000ポリエチレングリコール、および Carbowax™ 25000ポリオキシエチレン（数はポリマーのおよその分子量を表

す）と共に、それぞれ、カーペット試料に共に適用した。

実施例 38において、Emerest 2662ポリエチレングリコール600モノステアレート（600S）を0.15% SOC において、0.75% SOC の Nalco™ 2326コロイドシリカと共に適用した。

実施例 39において、Nalco™ 2326コロイドシリカを0.75% SOC において、0.15% SOC の PEGDA カルボニル官能性ポリエチレングリコール (Carbonyfunctional Polyethylene Glycol) と共に適用した。

実施例 40 および 41 において、NaIco<sup>TM</sup> 2326 コロイドシリカを 0.75 % SOC において、0.15 % SOC の FC-170C および FC-171 ポリエチレンオキシドモノフルオロアルキルエーテルと、それぞれ、適用した。

比較例 C33 において、処理剤は、洗浄されたカーペットに適用しなかった。

比較例 C34 において、処理剤は、未洗浄のカーペットに適用しなかった。

実施例 32 ~ 41 と比較例 C33 とおよび C34 との  $\Delta E$  および  $\Delta \Delta E$  値を、表 6 に示す。定義によって、比較例 C33 の  $\Delta \Delta E$  値を、ゼロに設定した。

表 6

実施例	カーペット の洗浄	2326, %SOC	分子量	シリコーン: %SOC	pH	汚れ ΔE	手触り
32	無し	0.75	---	---	9	0.88	不良
33	無し	0.75	300	0.15	9	1.22	良
34	無し	0.75	600	0.15	9	1.52	良
35	無し	0.75	4000	0.15	9	0.89	良
36	無し	0.75	8000	0.15	9	-0.05	良
37	無し	0.75	25000	0.15	9	0.85	良
38	無し	0.75	600S	0.15	9	-1.23	良
39	無し	0.75	PEGDA	0.13	9	-0.85	良
40	無し	0.75	FC-170C	0.15	9	1.18	良
41	無し	0.75	FC-171	0.15	9	0.29	良
C33	有り	---	---	---	---	0	評価せず (N/A)
C34	無し	---	---	---	---	10.30	良

表6のデータが示すように、種々の分子量のポリエチレングリコールを水性コロイドシリカ処理剤（実施例33～37）と共に適用すると、処理剤のカーペットへの密着を改良し、柔らかな、ほこり汚れない手触りを与えたのに対し、コロイドシリカを単独で用いた場合（実施例32）に比べて防汚性能に著しい影響を及ぼさなかった。それと対照して、コロイドシリカを単独で使用すると、カーペットにはこりっぽい感触を与えた。分子量が8000のポリエチレングリコールを用いた実施例36において、防汚性能は、未処理の、洗浄されたカーペット

(比較例 C33) が示す防汚性能のレベルに改良された。ポリエチレングリコール 600 モノステアレートを用いた実施例 38 において、防汚性能が明らかに、未処理の洗浄されたカーペットが示す防汚性能のレベルを上回った。表 6 のデータもまた、未洗浄のポリプロピレンカーペットをコロイドシリカとカルボキシ官能基化ポリオキシエチレングリコールとの配合物によって処理することにより、未処理の洗浄されたカーペットよりも、カーペットの防汚性能を改良したことを示す。

#### 実施例 42～45 と比較例 C35

実施例 42～45 において、Dignitary™ 51609 カーペット (ポリプロピレン) の未洗浄の試料を、スプレー適用および硬化方法を用いて、コロイドシリカを単独で、および単独重合したメタクリル酸にグラフトされたシリカによって処理した。各々の処理されたカーペット試料の汚れの値は、1 サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて求めた。

実施例 42～44 において、ポリメタクリル酸-グラフト化 NaIco™ 2326 コロイドシリカ (PMAA-2326) を、未洗浄 Dignitary™ 51609 ポリプロピレンカーペットに、0.20、0.

29 および 0.44 % SOC の濃度において処理溶液の pH を 3.5 にして適用した。実施例 45 において、実施例 42～44 と同じ実験を行なった。ただし、未改質の NaIco™ 2326 コロイドシリカを、PMAA-2326 の代わりに用い、処理溶液の pH は 9 であった。

比較例 C35 において、処理剤を洗浄されたカーペットに適用しなかった。

実施例 42～45 と比較例 C35 の  $\Delta\Delta E$  値を、表 7 に示す。定義によって、洗浄された未処理のカーペットに実施する比較例 C35 の  $\Delta\Delta E$  値を、ゼロに設定した。

表 7

実施例	カーペット の洗浄	処理用 組成物	% SOC の合計	% SOC SiO <sub>2</sub>	pH	汚れ ΔΔE
42	無し	PMAA-2326	0.20	0.10	3.5	2.03
43	無し	PMAA-2326	0.29	0.15	3.5	1.07
44	無し	PMAA-2326	0.44	0.22	3.5	0.66
45	無し	Nalco™ 2326	0.50	0.50	9	0.73
C35	有り	---	---		---	0

表7の $\Delta\Delta E$ 値は、カーペット上の全固形分の百分率を低くした（および SiO<sub>2</sub> のカーペット上の固形分の百分率をもっと低くした）ポリマーMAAGラフト化シリカが、単独で用いたシリカと同じような $\Delta\Delta E$ 値を得た（実施例45対実施例44）ことを示す。このように、本発明においてはポリマーの有機添加剤を、無機添加剤の粒子にグラフトするか（表7）、またはポリマーを含まないコロイド状無機添加剤と混合したポリマーの水性分散系として別々にか（表5）、いずれかによって取り入れることができる。

#### 実施例46～57と比較例C36～C37

実施例46～57において、コロイドシリカを、未洗浄のポリプロピレンカーペット上に種々のポリマー有機添加剤と共に適用し、防汚性の効果を測定した。Dignitary™ 51609カーペット（ポリプロピレン）を、スプレー適用および硬化方法を用いて処理し、各々の処理されたカーペット試料の汚れの値は、1サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて測定した。

実施例46において、Nalco™ 2326コロイドシリカを0.75% SOCの濃度、溶液 pHが9において単独で適用した。

実施例47～57において、実施例46と同じ実験を実施した。ただし、種々の水溶性の、そして水-分散性の有機添加剤を、Nalco™ 2326コロイドシリカと共に適用した。実施例57において、Nalco™ 2236の量を、0.50% SOCに下げた。処理剤の pHは、例外なく9であった。

比較例C36において、処理剤は未洗浄のカーペットに適用しなかった。

比較例C37において、処理剤は洗浄されたカーペットに適用しなかった。

実施例46～57と比較例C36～C37の $\Delta\Delta E$ 値を、表8に示す。定義によっ

て、洗浄された未処理のカーペットに実施した比較例 C37の $\Delta\Delta E$  値を、ゼロに設定した。

表 8

実施例	カーペット の洗浄	2326, %SOC	使用したポリマー		% SOC	汚れ $\Delta\Delta E$	手触り
			名称	種類			
46	無し	0.75	---	---	---	0.72	不良
47	無し	0.75	スベ <sup>®</sup> ソ <sup>®</sup> ル L-55	ホ <sup>®</sup> リウレタン	0.15	2.55	良
48	無し	0.75	ローフ <sup>®</sup> レックス HG-74	アクリル コーホ <sup>®</sup> リマー	0.15	3.49	良
49	無し	0.75	アト <sup>®</sup> コーテ 50T-4990	エチレン-アクリル 酸コーホ <sup>®</sup> リマー	0.15	2.53	良
50	無し	0.75	ネオクリル A-601	アクリルホ <sup>®</sup> リマー	0.15	3.04	良
51	無し	0.75	ネオレス <sup>®</sup> XR-9699	ホ <sup>®</sup> リウレタン	0.15	3.63	良
52	無し	0.75	ネオクリル A-6092	アクリルホ <sup>®</sup> リマー	0.15	4.26	良
53	無し	0.75	ネオクリル XA-6075	アクリルホ <sup>®</sup> リマー	0.15	3.93	良
54	無し	0.75	PVA #1	ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニル アルコール	0.075	3.24	良
55	無し	0.75	PVA #1	ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニル アルコール	0.15	2.65	良
56	無し	0.75	PVA #2	ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニル アルコール	0.075	2.84	良
57	無し	0.50	PVA #2	ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニル アルコール	0.15	2.74	良
C36	無し	---	---	---	---	9.49	---
C37	有り	---	---	---	---	0	---

表 8 のデータは、評価されたポリマー有機添加剤の全てが、シリカ処理剤の手触りを改良したが、シリカが単独の場合と比較して防汚性能が落ちた。

実施例 5 8 ～ 6 5 と比較例 C38 ～ C57

実施例 5 8 ～ 6 5 と比較的な実施例 C38 ～ C57において、未洗浄のポリプロピレンカーペットを、コロイドシリカとフッ素系忌避剤との種々の混合物によって処理し、良好な防汚特性と油および水

に対する撥性とを併せて同時に得ることができる方法を示した。普通のスプレー適用および硬化方法を用い、各々の処理剤を未洗浄および洗浄したDignitary<sup>TM</sup> 51609カーペット（ポリプロピレン）に適用し、硬化した。各々の処理され

たカーペット試料の汚れの値は、1サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて測定した。撥油性および撥水性を、前述の撥油性テストと撥水性テストを用いて測定した。

実施例58～65と比較例C38～C57の撥性および $\Delta\Delta E$ 値を、表9に示す。定義によって、洗浄された未処理のカーペットに実施した $\Delta\Delta E$ 値を、ゼロに設定した。

表 9

実施例	カーペット の洗浄	シリカ:		フッ素化合物:		撥性:		汚れ: $\Delta\Delta E$
		名称	% SOC	名称	% SOC	油	水	
58	無し	2326	0.75	---	---	F	F	2.8
59	無し	1056	0.75	---	---	F	F	2.9
C38	有り	2326	0.75	---	---	F	W-	1.1
C39	有り	1056	0.75	---	---	1-	W	0.5
60	無し	2326	0.75	FC-461	0.10	F	1	4.4
C40	無し	---	---	FC-461	0.10	1-	1	12.5
C41	有り	2326	0.75	FC-461	0.10	1-	1	1.6
C42	有り	---	---	FC-461	0.10	1	1	2.3
61	無し	2326	0.75	FC-364	0.10	F	W-	2.2
C43	無し	---	---	FC-364	0.10	1-	W-	11.4
C44	有り	2326	0.75	FC-364	0.10	F	1	0.7
C45	有り	---	---	FC-364	0.10	1.5	1	2.3
62	無し	2326	0.75	FC-C	0.10	1+	1+	-7.1
C46	無し	---	---	FC-C	0.10	1-	1+	0.1
C47	有り	2326	0.75	FC-C	0.10	2	3	1.0
C48	有り	---	---	FC-C	0.10	2	5	3.7
63	無し	2326	0.75	FC-D	0.10	F	F	3.1
64	無し	1056	0.75	FC-D	0.10	1	1+	5.6
C49	無し	---	---	FC-D	0.10	1.5	3	11.3
C50	有り	2326	0.75	FC-D	0.10	1-	1	1.5
C51	有り	1056	0.75	FC-D	0.10	2	2	1.7
C52	有り	---	---	FC-D	0.10	2	2	3.1
65	無し	1056	0.75	FC-E	0.10	1+	1+	4.3
C53	無し	---	---	FC-E	0.10	1-	1+	11.5
C54	有り	1056	0.75	FC-E	0.10	2	3	1.0
C55	有り	---	---	FC-E	0.10	2	5	3.7
C56	無し	---	---	---	---	F	F	11.4
C57	有り	---	---	---	---	F	F	0

表9のデータが示すように、ほとんどの場合撥性のシリカとフッ素化合物との配合物によって処理された未洗浄のポリプロピレンは、未処理の未洗浄カーペットにはみられない防汚性と撥油性および撥水性の著しい改良がみられた。これら

の防汚特性および撥性の特性は、同じ配合物によって処理した洗浄されたポリプロピレンカーペットのそれらの特性に迫り、ある場合には超える。

#### 実施例 66～69 と比較例 C58～C62

実施例 66～69 と比較例 C58～C62において、未洗浄の溶液-着色したナイロンカーペットを、無機添加剤として NaIco™ 2326 コロイドシリカ、および有機添加剤としてポリマー I 防汚剤、FX-1373M フッ素系忌避剤、およびそれらの混合物によって処理して、良好な防汚特性と油および水に対する撥性とを併せて同時に得ることができる方法とこれらの防汚性および撥性の機能が、大きな通行量（その後に、蒸気洗浄を繰り返す）に対して耐久性がある方法とを示す。

普通のスプレー適用および硬化方法を用い、各々の処理剤を未洗浄および洗浄した Zeftron™ 2000 溶液-着色したナイロンカーペットの両方に適用および硬化した。撥油性および撥水性を、撥油性テストと撥水性テストを用いて上記のように測定した。しかし、今回は、各々の処理されたカーペットの防汚性は2つの異なった条件下で測定した。

第一の条件は、2サイクルの「歩行面」汚れテストであった。処理剤が耐久性を示すように計画された第二の条件は、「歩行面」汚れテストの2回の通行サイクル、その後に、シャンプーと蒸気清浄の方法を用いてシャンプー／蒸気清浄を行ない、さらに2回の通行サイクルともう1回シャンプー／蒸気清浄、最後に通行サイクルを2回実施した。

実施例 66～69 と比較例 C58～C62の $\Delta\Delta E$  値を、表10に示す。定義によって、洗浄された未処理のカーペットで実施した比較例 C62の $\Delta\Delta E$  値を、ゼロに設定した。

実施例	カーペットの洗浄	シリカ:	有機添加剤			酸性:		汚れ (ΔAE)	
			名称	% SOC	油	水	2サイクル後	6サイクル+2回の洗浄後	
66	無し	232 <sub>6</sub>	---	0.75	F	F	+1.8	-0.6	
67	無し	232 <sub>6</sub>	FX-1373M	0.75	1	2	-2.7	-1.4	
68	無し	232 <sub>6</sub>	※リマー I	0.75	F	F	+0.6	-1.8	
69	無し	232 <sub>6</sub>	FX-1373M	0.75	2	F	-4.2	-3.3	
C58	無し	---	※リマー I	0.6					
			FX-1373M	0.05	1	2	+4.5	+2.1	
C59	無し	---	※リマー I	0.6	F	F	+2.7	-0.3	
C60	有り	---	FX-1373M	0.05	F	2	-4.4	-2.6	
C61	無し	---	---	---	F	F	+9.4	+3.3	
C62	有り	---	---	---	F	F	0	0	

表10のデータは、実施例67～69において、シリカ、フッ素系忌避剤、ポリマーIの間の相加効果を生じ、シリカを単独で用いる実施例66と比較して、蒸気清浄を行なう場合も行なわない場合も防汚性能を改良した。同様に、撥油性および撥水性が得られた。

実施例70～76と比較例 C63～C68

実施例70～76と比較例 C63～C68 において、溶液着色された未洗浄のナイロンカーペットを、いろいろな濃度のコロイドシリカとフッ素系カーペット処理剤との混合物の水溶液によって処理し、各々の処理されたカーペットを、撥油性および撥水性、防汚性について評価した。普通のスプレー適用および硬化方法

を用い、各々の処理剤を、溶液-着色された白色の未洗浄 Angelic<sup>TM</sup> ナイロンカーペットに適用して硬化した。撥油性および撥水性を、先述のように撥油性テストと撥水性テストとを用いて測定し、防汚性能を、2サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて測定した。

実施例 70～76 と比較例 C63～C68 の  $\Delta E$  および  $\Delta\Delta E$  値を、表 11 に示す。

これまでのように、 $\Delta\Delta E$  値を計算し、洗浄された、未処理のカーペット（比較例 C68）の  $\Delta E$  値と比較した。

表 11

実施例	カーペット の洗浄	2326, % SOC	FC-A, % SOC	撥性:		汚れの値:	
				油	水	$\Delta E$	$\Delta\Delta E$
70	無し	1.50	---	F	F	10.1	-1.2
71	無し	0.90	---	F	F	13.3	2.0
72	無し	0.75	---	F	F	13.9	2.6
73	無し	0.50	---	F	F	15.8	4.5
C63	無し	---	0.90	1	1	12.1	0.8
C64	無し	---	0.30	2	1	14.4	3.1
C65	無し	---	0.15	2	1	16.5	5.2
C66	無し	---	0.07	F	1	18.5	7.2
74	無し	1.35	0.15	F	F	8.9	-2.4
75	無し	0.75	0.15	1	W	10.9	-0.4
76	無し	0.50	0.07	F	W	11.8	0.5
C67	無し	---	---	F	F	23.5	12.2
C68	有り	---	---	F	F	11.3	0

表 11 のデータは、シリカとフッ素化合物とをカーペット上の全固形分が 0・90 % において適用した実施例 75 においては、カーペット上の固形分の同じような百分率量において別々に適用した場合（実施例 71 および比較例 C63 を参照のこと。）に比べて、防汚性の相乗効果が認められたことを示す。同様に、その混合物によって処理されたカーペットは、撥油性および撥水性の両方を示した。

実施例 77～98 と比較例 C69 および C70

実施例 77～98 と比較例 C69 および C70 において、種々の未洗浄のポリプロピレンカーペットを、コロイドシリカまたは改質シリカとフッ素系処理剤との混

合物の水溶液でスプレー適用または泡付与によって処理し、各々の処理されたカーペットを、撥油性と撥水性、および防汚性を評価した。

スプレー適用のために、スプレー適用と硬化方法を、処理剤を未洗浄のカーペットに適用および硬化するために用いた。泡付与のために、泡付与と硬化方法を、処理剤を未洗浄のカーペットに適用および硬化するために用いた。

未改質のシリカ (NaIco™ 2326、NaIco™ 2327、NaIco™ 1056および Ludox™ AS-40)、ポリメタクリル酸とグラフトしたシリカ (FMAA-1042)、ポリエチレンオキシドとブレンドされたシリカ (NaIco™ 2326 + Carbowax™ 8000)、アミノプロピルとプロピル-官能性シランとによって表面を改質したシリカ (それぞれ H2N- 2326と Pr- 2326)、炭化水素の界面活性剤をブレンドしたシリカ (Bero109、B9で指定) を含む、種々のシリカおよび改質シリカを評価した。すべての実施例において、シリカまたは改質シリカを、0.75% SOC において適用した。ただし、実施例79においては、0.5% SOC の NaIco™ 2326と0.10% SOC の Carbowax™ 8000とのブレンドを適用した。

シリカおよび改質シリカと共に適用したフッ素系処理剤は、FC-B (アジピン酸エステル)、FCC (アクリレートポリマー)、FC-Si (シラン)、FC-247 (アクリレートポリマー)、FC-364 (ウレタン)、FC-365 (アロファネート)、FC-461 (アクリルポリマー)、FC-1373M (ウレタン) および Dyetech™ 97H (アクリレートポリマー) であった。例外なく、フッ素系処理剤を、フッ素に対して0.050% SOC (500 ppm) において適用した。

撥油性および撥水性を、先述のように撥油性テストと撥水性テストとを用いて測定し、防汚性能を、1サイクルの「歩行面」汚れテストを用いて測定した。

実施例77～98と比較例 C69および C70の $\Delta\Delta E$  値を、表12に示す。各々の $\Delta\Delta E$  値を、それに対応する洗浄された、未処理の

カーペットを対照用を用いて計算した。

表 1 2

表 施 例	未 洗 浄 の カーペット	適 用 方 法 *	シリカまたは 改質シリカ	フッ素・ 化 合 物	撥 性 :		汚 れ :
					油	水	$\Delta\Delta E$
77	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	FC-364	F	W	1.48
78	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	97H	F	1	-1.05
79	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	2326+ CW8000	FC-B	1	F	1.33
80	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> N-2326	FC-C	1	2	群 価 せ ず (N/R)
81	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	Pr-2326	FC-461	F	W	N/R
82	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	Pr- 2326+B9	FC-461	F	1	N/R
83	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	2327	FC-364	F	W	-0.05
84	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	2327	FC-365	F	W	-0.32
85	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	2327	FC-461	F	2	0.02
C69	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	...	FC-364	1-	W	9.92
C70	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	...	FC-461	1-	1	10.97
86	テイク・ニタリイ	気 泡 <sup>1</sup>	2327	FC-365	2	W	1.5
87	テイク・ニタリイ	気 泡 <sup>1</sup>	2327	FC-461	2	1	-0.5
88	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	1056	FC-247	1	F	N/R
89	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>1</sup>	1056+B9	FC-C	1	1+	N/R
90	テイク・ニタリイ	スフ・レー <sup>2</sup>	PMAA- 1042	FC-Si	1.5	W	0.12
91	テイク・ニタリイ	気 泡 <sup>2</sup>	PMAA- 1042	FC-Si	3	2	-1.52
92	テイク・ニタリイ	気 泡 <sup>1</sup>	AS-40	FC-B	1	F	5.3
93	M0033	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	FC-364	1-	W	-1.3
94	M0033	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	FC-461	1-	2	-2.42
95	M0033	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	97H	2	2	-1.04
96	リ-タ・ルエア	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	FC-364	F	W	-0.44
97	リ-タ・ルエア	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	FC-461	F	2	0.09
98	リ-タ・ルエア	スフ・レー <sup>1</sup>	2326	97H	1	2	0.08

## \* 適用方法:

シリカまたは改質シリカとフッ素系水性分散系とを共に適用する 1 ステップ。

2 ステップの適用: 第一ステップは、シリカまたは改質シリカゾルを適用する; 第二ステップは、フッ素系水性分散系を適用する。

表 1 2 のデータが示すように、それに未洗浄のカーペットを、改質または未改質のシリカをフッ素系処理剤とブレンドした多くの配合の 1 つによって処理するとき、得られた処理されたカーペットは、未処理の洗浄された、または未洗浄のカーペットと比べて、撥油性と撥水性、および十分な防汚性能を示した。

## 実施例 99 ~ 104 と比較例 C71 ~ C74

実施例 99 ~ 104 と比較例 C71 ~ C74 において、未洗浄ポリプロピレンまたはナイロンカーペットに適用されるコロイドシリカを含有する水性処理剤は、炉硬化サイクルを必要としないが、その代わりに、室温において硬化させておき、同等のすぐれた防汚性能を得ることができることが、実験から示された。

実施例 99、101 および 103 において、Nalco™ 2326 コロイドシリカ

を、0.75% SOC において未洗浄の Dignitary™ 51609 ポリプロピレンまたは Zeftron™ 2000 溶液 - 着色されたナイロンカーペット試料に、スプレー適用および硬化方法を用いて適用したが、実施例 99 において 120℃ で 20 分間硬化し、実施例 101 および 103 においては 120℃ で 10 分間硬化した。

実施例 100、102 および 104 において、それぞれ、実施例 99、101 および 103 と同じ方法を用いた。ただし、強制空気炉内で硬化する代わりに、処理された試料を、室温において一晚（すなわち、約 16 時間）乾燥させておいた。

比較例 C71 において、未洗浄のポリプロピレンカーペットを、未処理のままにした。比較例 C72 において、洗浄されたポリプロピレンカーペットを、未処理のままにした。比較例 C73 と C74 において、溶液 - 着色された未洗浄のナイロンカーペットを、未処理のままにした。

各々の処理されたカーペット試料および未処理のカーペット試料の  $\Delta E$  値は、「歩行面」汚れテスト方法を用いて測定した。実施例 99 および 100 と比較例 C71 および C72 については、1 サイクルの歩行面の通行を実施した。実施例 101 および 102 と比較例 C73 については、2 サイクルの歩行面の通行を実施した。実施

例 103 および 104 と比較例 C74 については、4 サイクルの歩行面の通行を実施した。

実施例 99 ~ 104 と比較例 C71 ~ C74 の  $\Delta E$  および  $\Delta \Delta E$  値を、表 13 に示す。定義によって、比較例 C72 の  $\Delta \Delta E$  値を、ゼロに設定した。

実施例	カーベットの 洗浄	カーベットの 基材	コロイド シリカ	適用した % SOC	硬化条件:			汚れの値:		
					温度	時間	g/kg	$\Delta E$	$\Delta\Delta E$	評価
99	無し	ポリアプロピレン	2326	0.75	120°C	20分	1	7.05	-2.42	
100	無し	ポリアプロピレン	2326	0.75	室温	16時間	1	7.03	-2.44	
C71	無し	ポリアプロピレン	---	---	---	---	1	19.86	10.39	
C72	有り	ポリアプロピレン	---	---	---	---	1	9.47	0	
101	無し	ナイロン	2326	0.75	120°C	10分	2	6.5		評 価 す (N/R)
102	無し	ナイロン	2326	0.75	室温	16時間	2	7.6	N/R	
C73	無し	ナイロン	---	---	---	---	2	15.0	N/R	
103	無し	ナイロン	2326	0.75	120°C	10分	4	10.0	N/R	
104	無し	ナイロン	2326	0.75	室温	16時間	4	11.1	N/R	
C74	無し	ナイロン	---	---	---	---	4	19.1	N/R	

表13のデータは、コロイドシリカ処理剤を未洗浄のポリプロピレンまたは溶液・着色されたナイロンのいずれかに適用した時、防汚性能は、炉硬化した処理剤と同じくらいに室温硬化した処理剤は良好であったことを示す。

以上の説明は、当業者に本発明を理解させることを意図したものであり、それに限定するものではない。本発明の範囲内の修正は、当業者には明白であろう。それ故に、本発明の範囲は、添付したクレームを参照することによってのみ、解釈されるべきである。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 96/20916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D06M11/79 D06M11/45 D06M11/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 097 336 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 3 January 1968 see page 1, line 75 - page 2, line 4 see page 3, line 5 - line 12 see page 3, line 94 - line 113 see page 2, line 70 - line 102	1-3,7,8, 37
A	---	12,29
X	GB 1 072 315 A (CONTINENTAL OIL COMPANY) 14 June 1967 see page 1, line 36 - line 56; tables I,II see page 1, line 79 - page 2, line 10 see page 2, line 77 - line 90; claims; examples ---	1-3,7, 17,19
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim on or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1997

Date of mailing of the international search report

04. 07. 97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentism 1  
NL - 2210 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Blas, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Appl. No.  
PCT/US 96/20916

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 912 841 A (PAYNE CHARLES C ET AL) 14 October 1975 cited in the application	1-3, 8-12,14
A	see column 1, line 54 - line 25; claims; table I ---	37
X	US 3 382 097 A (ERBY WILLIAM A ET AL) 7 May 1968  see examples IX-XI ---	1-3,7-9, 12,14, 20-24
X	US 2 928 754 A (AMERICAN VISCOSE CORPORATION) 15 March 1960 cited in the application	1-3, 8-14,17, 19
A	---	
X	US 4 501 591 A (UCCI POMPELIO A ET AL) 26 February 1985 see claims ---	1,27,28
X	GB 1 159 124 A (JOSEPH GEORGE SPITZER AND LLOYD IRVING OSIPOW) 23 July 1969 see the whole document ---	1,7-13
X	EP 0 016 658 A (MONSANTO COMPANY) 1 October 1980  see page 6, line 12 - line 27 see page 8, line 10 - page 9, line 4 see page 17, line 29 - page 18, line 26; claims -----	1-8,15, 16,20, 25,26, 30-33

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 96/20916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1097336 A		BE 654509 A	16-04-65
		FR 1418324 A	14-02-66
		NL 6411992 A	20-04-65
-----			
GB 1072315 A		BE 676184 A	16-06-66
		FR 1430467 A	27-05-66
		NL 6502501 A	06-09-65
-----			
US 3912841 A	14-10-75	CA 1040810 A	24-10-78
-----			
US 3382097 A	07-05-68	DE 1469246 A	25-09-69
		FR 1451593 A	07-12-66
		GB 1119351 A	
-----			
US 2928754 A	15-03-60	NONE	
-----			
US 4501591 A	26-02-85	NONE	
-----			
GB 1159124 A	23-07-69	NL 6613944 A	04-04-68
		FR 1494683 A	14-12-67
		BE 687564 A	01-03-67
		DE 1619158 A	11-03-71
		LU 52071 A	29-11-66
-----			
EP 16658 A	01-10-80	CA 1170384 A	03-07-84
		JP 55132768 A	15-10-80
		US 4317859 A	02-03-82
-----			

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ハムロック, スティーブン ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427
- (72)発明者 ズ, ドン-ウェイ .  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427
- (72)発明者 ウッド, トーマス イー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427
- (72)発明者 マーティン, スティーブン ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427